N d'Enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 2198

PARIJS

THÈSE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame Edith FAVRE

Sujet de la thèse : Contribution à la préparation et à l'étude des allényl- ou propargyl boronates d'alcoyles

Soutenue le 25 OCT 1974 **devant la commission d'examen**

M. P. MAITTE — Président

M. P. CADIOT — Examinateurs

M. M. GAUDEMAR

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549228_0035

N° d'Enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 2198

THÈSE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE Pierre et Marie CURIE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame Edith FAVRE

Sujet de la thèse : Contribution à la préparation et à l'étude des allényl- ou propargyl boronates d'alcoyles

Soutenue le **devant la commission d'examen**

M. P. MAITTE — Président

M. P. CADIOT — Examinateurs

M. M. GAUDEMAR

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

CONTRIBUTION A LA PREPARATION ET A L'ETUDE DES ALLENYL- OU PROPARGYL-BORONATES D'ALCOYLES.

INTRODUCTION 1

- Bibliographie 7

CHAPITRE I - PREPARATION DES ALLENYL- ET PROPARGYL-BORONATES DE DIBUTYLE.

- Synthèse des allényl- et propargyl-boronates 9
- Discussion des résultats 11
- Interprétation des résultats 18
- Etude spectrographique 19
- Partie expérimentale 24
- Bibliographie 30

CHAPITRE II - REACTIVITE DES ALLENYL- ET PROPARGYL-BORONATES DE DIBUTYLE VIS-A-VIS DES ALDEHYDES 34

- Préparation des borates dissymétriques et symétriques 36
- Préparation des alcools 38
- Discussion des résultats 41
- Partie expérimentale 43
- Bibliographie 48

CHAPITRE III - REACTIVITE DES ALLENYL- ET PROPARGYL-BORONATES AVEC LES CETONES.
ETUDE DES FACTEURS REACTIONNELS.

- Influence du dérivé carbonylé 50
- Influence du temps de réaction 54
- Influence de la température 54
- Influence du milieu 55
- Nature et origine du borate allénique 58
- Partie expérimentale 62
- Bibliographie 65

CHAPITRE IV - STEREOCHIMIE DE LA CONDENSATION DES ALDEHYDES SUR LES ALLENYL-BORONATES DE DIBUTYLE 66

- Stéréosélectivité de la réaction 67
- Attribution des configurations 67

- Conséquence sur l'état de transition 73
- Partie expérimentale 80
- Bibliographie 82

CONCLUSION 83

INTRODUCTION

Ce travail est consacré à la synthèse des allényl- et propargyl-boronates de dibutyle et à l'étude de leur réactivité vis-à-vis des aldéhydes et des cétones. L'aspect stéréochimique de cette réaction est ébauché.

I - SYNTHESE DES ALLENYL- ET PROPARGYL- BORONATES DE DIBUTYLE.

Certains boronates insaturés, bien que d'acquisition récente, ont été décrits tant en série éthylénique qu'en série acétylénique. Ils sont obtenus généralement en opposant un organométallique (magnésien, lithien ou sodé) à un borate (1-6) et parfois à un halogéno-borate (7). Il n'en est pas de même pour les borates allyliques, propargyliques ou alléniques et, si l'allyl boronate de butyle est connu depuis 1958, aucun terme propargylique ou allénique n'était mentionné dans la littérature avant que nous proposions la synthèse de l'allényl-boronate de dibutyle (8).

$$CH_2=C=CH-B(OBu)_2$$

Nous avons préparé les composés de ce type par action du borate de méthyle sur des métalliques issus de bromures propargyliques et nous nous sommes attachés à préciser l'importance des facteurs température et temps réactionnel suivant le métal utilisé (9). Une étude systématique révèle que la synthèse magnésienne était plus satisfaisante lorsqu'on travaillait avec les homologues du bromure de propargyle. Notons que la condensation du borate de méthyle sur le réactif de Grignard ne conduit pas directement au boronate (II) cherché ; le complexe tétracoordonné (I) doit être détruit par HCl et l'acide boronique obtenu estérifié par le butanol. L'enchaînement réactionnel peut se schématiser ainsi :

$$R\text{-}MgBr + B(OCH_3)_3 \xrightarrow[-80°]{\text{éther}} \underbrace{\left[R\text{-}B(OCH_3)_3\right]^- MgBr^+}_{I} \xrightarrow[H_2O]{H^+} R\text{-}B(OH)_2$$

$$R\text{-}B(OH)_2 + 2\ BuOH \longrightarrow \underbrace{R\text{-}B(OBu)_2}_{II} + 2\ H_2O$$

Nous avons discuté la nature allénique ou propargylique du groupe R aussi bien au niveau des métalliques de départ qu'au niveau des esters boroniques formés. Il s'est avéré que, dans le cas des magnésiens issus des bromures

primaires, nous obtenons un mélange de boronates acétylénique et allénique :

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2Br \longrightarrow \begin{cases} R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}B(OBu)_2 & (III) \\ CH_2{=}C{=}\underset{\displaystyle R}{C}\text{-}B(OBu)_2 & (IV) \end{cases}$$

En revanche, si le bromure est secondaire l'ester obtenu est uniquement sous forme allénique

$$CH{\equiv}C\text{-}\underset{\displaystyle Br}{CH}\text{-}R' \longrightarrow R'\text{-}CH{=}C{=}CH\text{-}B(OBu)_2 \qquad V$$

Enfin, en série aromatique, que le bromure soit primaire ou secondaire, seul le boronate acétylénique est isolé.

On aurait pu s'attendre à la présence, à côté des composés III et IV, d'un troisième isomère

$$R\text{-}CH{=}C{=}CH\text{-}B(OBu)_2$$

provenant d'une migration prototropique au niveau du boronate propargylique III, préalablement formé :

$$R\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}B(OBu)_2 \longrightarrow R\text{-}CH{=}C{=}CH\text{-}B(OBu)_2 \qquad (VI)$$

De même, pour les esters issus de bromures secondaires, on pouvait écrire :

$$H\text{-}C{\equiv}C\text{-}\underset{\displaystyle R'}{CH}\text{-}B(OBu)_2 \longrightarrow CH_2{=}C{=}\underset{\displaystyle R'}{C}\text{-}B(OBu)_2 \qquad (VII)$$

L'étude des spectres de RMN permet de rejeter ces dernières hypothèses : aucune des structures VI et VII n'a pu être mise en évidence. D'autre part, nous avons montré, en condensant le borate de méthyle sur le bromure d'allényl-magnésium deutérié, que le système allénique provenait d'un retournement de structure à partir du bromure $Br\text{-}CH_2\text{-}C{\equiv}CD$. Nous obtenons, en effet, le composé :

$$CH_2{=}C{=}\underset{\displaystyle D}{C}\text{-}B(OBu)_2$$

à l'exclusion de $CHD{=}C{=}CH\text{-}B(OBu)_2$ qui proviendrait d'une migration prototropique à partir de $D\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}B(OBu)_2$ préalablement formé.

II - ETUDE DE LA REACTIVITE.

Plusieurs auteurs ont observé que les alcoylboranes pouvaient réagir avec les aldéhydes et les cétones soit par réduction du dérivé carbonylé en alcool (10,11,12) soit par énolisation de la cétone (13) soit enfin par addition de l'organoborane sur le groupe carbonyle (14 à 20).

Nous montrons (21,22) que les boronates se condensent sur les aldéhydes et les cétones comme le feraient les organométalliques classiques, et conduisent après hydrolyse aux alcools attendus.

Cette étude peut se diviser en trois parties : la première est consacrée à l'addition de quelques aldéhydes sur l'ensemble des esters boroniques dont la synthèse vient d'être décrite ; la seconde étudie la condensation avec divers dérivés carbonylés et précise l'importance des facteurs réactionnels ; enfin, dans la dernière partie nous abordons la stéréochimie de cette réaction.

A - Réactivité vis-à-vis des aldéhydes.

Opposés aux aldéhydes, les allényl- et propargyl- boronates de dibutyle conduisent à des borates dissymétriques :

$$R\text{-}B(OBu)_2 + R_1CHO \longrightarrow R_1\text{-}\underset{\underset{R'}{|}}{CH}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2$$

où R' se déduit de R suivant que celui-ci est acétylénique ou allénique par transposition propargylique ou rétropropargylique.

Ces borates dissymétriques se comportent comme des alcoolates métalliques ; l'hydrolyse libère, outre le butanol, l'alcool attendu.

$$R_1\text{-}\underset{\underset{R'}{|}}{CH}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2 \xrightarrow[H_2O]{H^+} R_1\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}R' + 2\ BuOH + B(OH)_3$$

Nos résultats révèlent une transposition totale dans tous les cas envisagés. Nous montrons qu'un équilibre ne semble pas intervenir entre les formes allénique et acétylénique, ni au niveau de l'ester boronique de départ, ni au niveau des borates obtenus. Quelle que soit la composition du mélange de boronates de départ, le taux de borate allénique formé correspond sensiblement à la proportion de boronate acétylénique. Ainsi chaque ester réagit pour son propre compte, l'isomère acétylénique conduisant au borate allénique et inversement. Ceci nous conduit à rejeter un mécanisme SE_2 et à envisager un processus SE'_i ou SE'_2.

B - Réactivité vis-à-vis des cétones.

De même que les aldéhydes, les cétones s'additionnent aux boronates pour conduire aux borates et, après hydrolyse, aux alcools correspondants (22). Mais des différences notables sont observées. D'une part, les cétones se sont montrées beaucoup moins réactives que les aldéhydes ; les condensations doivent être menées, le plus souvent, à l'autoclave maintenu entre 150° et 200°. D'autre part, plusieurs essais ont révélé la présence d'un borate allénique à côté

du produit propargylique normalement attendu.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de divers facteurs réactionnels sur les pourcentages allénique-acétylénique obtenus. Nous avons ainsi montré que le taux de l'isomère allénique est fonction d'un grand nombre de paramètres. Notamment, il est très affecté par l'encombrement au niveau du carbonyle, par la température et le mode opératoire employé. L'étude des effets de solvants a été abordée : la réaction envisagée est très sensible à ce facteur.

Enfin, nous démontrons que, dans nos conditions expérimentales, il n'y a pas d'isomérisation des borates formés.

Il nous restait à déterminer l'origine du borate allénique obtenu à partir du boronate lui-même allénique. Cette origine peut s'interpréter :

- soit par une prototropie à partir du borate acétylénique formé :

$$\overset{3\ 2\ 1}{CH{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}\underset{|}{C}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2} \longrightarrow \overset{3\quad 2\ 1}{CH_2{=}C{=}CH\text{-}\underset{|}{C}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2}$$

- soit par une rétention de structure au niveau de l'ester de départ :

$$\overset{1\quad 2\ 3}{CH_2{=}C{=}CH\text{-}B(OBu)_2} \xrightarrow{>CO} \overset{1\quad 2\ 3}{CH_2{=}C{=}CH\text{-}\underset{|}{C}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2}$$

- soit par une transposition sur la forme propargylique du boronate,

$$\overset{3\ 2\ 1}{CH{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}B(OBu)_2} \longrightarrow \overset{1\quad 2\ 3}{CH_2{=}C{=}CH\text{-}\underset{|}{C}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2}$$

ce qui suppose l'existence de l'équilibre

$$\overset{1\quad 2\ 3}{CH_2{=}C{=}CH\text{-}B(OBu)_2} \rightleftharpoons \overset{3\ 2\ 1}{CH{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}B(OBu)_2} \qquad (1)$$

Selon cette hypothèse chaque isomère réagirait pour son propre compte, le boronate allénique conduisant au borate acétylénique et vice versa.

La condensation de l'allényl-boronate deutérié $CH_2{=}C{=}CD\text{-}B(OBu)_2$ sur la diéthyl cétone nous a permis d'éliminer le phénomène de prototropie, ce qui est en accord avec la non équilibration des borates formés. En effet, nous obtenons le mélange de borates :

$$D\text{-}C{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}\underset{|}{C}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2 \qquad A$$

$$CH_2{=}C{=}CD\text{-}\underset{|}{C}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2 \qquad B$$

à l'exclusion de $CHD{=}C{=}CH\text{-}\underset{|}{C}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2$ qui se déduirait du composé A par prototropie.

Mais cet essai ne nous permet pas de trancher entre les deux dernières hypothèses qui conduisent toutes deux au mélange de borates A et B. Et malgré l'impossibilité, dans nos conditions expérimentales, de mettre en

évidence le boronate acétylénique de départ, nous ne pouvons exclure (lors de la condensation des cétones) l'existence de l'équilibre (1). Outre que cette hypothèse semble retenue par plusieurs auteurs (23 - 30), elle rend mieux compte de la complexité de nos résultats expérimentaux. De plus elle explique qu'un boronate allénique (en équilibre avec une trace non décelable de son isomère acétylénique) conduise au mélange de borate acétylénique et allénique en faisant intervenir exclusivement une transposition. Nous retrouvons donc le phénomène observé à propos des aldéhydes. Ainsi l'existence de l'équilibre (1) aurait l'avantage d'expliquer l'ensemble des réactions étudiées, en faisant intervenir le même mécanisme quel que soit le dérivé carbonylé envisagé.

Par contre, si on suppose une rétention de structure au niveau du boronate allénique pour rendre compte de la présence du borate allénique à côté du borate acétylénique, il faut envisager, pour les seules cétones, une dualité entre les processus réactionnels SE_2 (rétention $\Rightarrow$ borate allénique) et SE'_i ou SE'_2 (transposition $\Rightarrow$ borate acétylénique).

C - Stéréochimie de la condensation d'aldéhydes avec les allényl-boronates de dibutyle.

La stéréochimie de l'addition des dérivés carbonylés tant sur les boranes que sur les boronates n'a pas encore été abordée ; bien que notre travail ne soit qu'une ébauche de ce vaste problème, il permet d'avancer des arguments pour étayer le choix difficile entre les processus SE'_i et SE'_2 postulés précédemment.

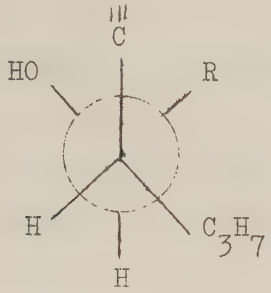
Notre étude est menée à partir de l'hexadiène-1,2 yl-1 boronate de dibutyle :

$$C_3H_7\text{-}CH{=}C{=}CH\text{-}B(OBu)_2$$

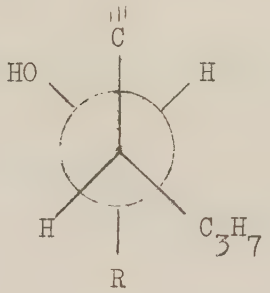
Rappelons que cet ester est obtenu exempt de son isomère acétylénique, et que dans nos conditions opératoires il n'y a pas d'équilibre entre les formes alléniques et propargyliques, lors de la condensation avec les aldéhydes. Opposés à différents aldéhydes il conduit uniquement, comme tous les boronates alléniques étudiés, aux alcools acétyléniques

$$R\text{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}\text{-}\underset{\displaystyle C_3H_7}{\underset{|}{CH}}\text{-}C{\equiv}C\text{-}H$$

ces derniers sont susceptibles d'exister sous deux formes diastéréoisomères érythro et thréo :



Erythro



Thréo

Nos résultats révèlent que la réaction est assez stéréosélective, la stéréosélectivité augmentant en fonction de l'encombrement du groupe R, ce qui est généralement observé dans des cas analogues (31). L'attribution des configurations a été faite en comparant les données fournies par la chromatographie en phase gazeuse et la résonance magnétique nucléaire d'alcools de configuration connues, aux données relatives aux composés issus de la condensation étudiée. L'existence d'une chélation intramoléculaire entre le proton de l'hydroxyle et le système π de la liaison acétylénique permet le contrôle de cette attribution. En effet, l'analyse conformationnelle révèle que cette chélation doit être favorisée dans l'isomère thréo, ce qui n'est pas le cas pour la structure érythro. L'étude des spectres IR en solution diluée vérifie le bien-fondé de ces conclusions, les alcools thréo présentant une bande OH libre petite et une bande chélatée forte, tandis que c'est l'inverse pour les alcools érythro ; de plus cette différence s'accentue en fonction de l'encombrement du groupe R.

Enfin, les réactions des boronates avec les aldéhydes étant rapides exothermiques et irréversibles, nous pouvons considérer, selon le principe de Hammond, que la structure de l'état de transition est proche de celle des produits initiaux. Ceci, ajouté au fait que l'isomère thréo soit toujours prépondérant, nous permet d'envisager un processus SE'_i, pour rendre compte de la réactivité des allényl-boronates de dibutyle vis-à-vis des dérivés carbonylés.

BIBLIOGRAPHIE

1 - B.M. MIKHAILOV et F.B. TUTORSKAYA, Doklady Akad Nauk SSSR, 1958, 123, 479

2 - S.J. GROSZOS, U.S. 1959, 2, 884 441 Apr 28

3 - B.M. MIKHAILOV, V.F. POZDNEV et V.G. KISELEV, Doklady Akad Nauk SSSR, 1963, 151, 577

4 - D.S. MATTESON et K. PEACOCK, J. Org. chem., 1963, 28, 369

5 - J. BRAUN et H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1966, 2557

6 - G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT et M. FAURE, C.R. 269 (1969) 147

7 - J. SOULIE et P. CADIOT, Bull. Soc. chim., 1966, 3846

8 - E. FAVRE et M. GAUDEMAR, C.R. 262 (1966) 1332

9 - E. FAVRE et M. GAUDEMAR, Bull. Soc. chim., 1968, 9, p. 3724

10 - H. MEERWAIN, G. HINZ, H. MAIERT, H. SÖNKE, I. Prakt chem., 1936, 147, 226

11 - B.M. MIKHAILOV, V.G. KISELEV, Yu.N. BUBNOV, Izvestia Akad. Nauk SSSR, 1965, 896

12 - B.M. MIKHAILOV, Yu.N. BUBNOV, V.G. KISELEV, Zh. Obsch. Khim., 1966, 36, 62

13 - W. FENZL and R. KOESTER, Angew. chem. Int. Ed. Engl., 1971, 10, 750

14 - H. GILMAN, K.E. MARPLE, Rec. trav. chim., 1936, 55, 76.

15 - M.F. HAWTHORNE, M. REINTJES, J.A.C.S., 1964, 86, 951 ; ibid. 1965, 87, 4585

16 - B.M. MIKHAILOV, Organometal. chem. Reviews, 1972, 8, 1 et bibliographie citée

17 - H.C. BROWN, M.M. ROGIC, M.W. RATHKE, A. SUZUKI, A. ARASE, H. MATSUMOTO, M. ITOH, J.A.C.S., 1967, 88, 50708
H.C. BROWN, M.M. ROGIC, M.W. RATHKE, G.W. KABALKA, J.A.C.S., 1967, 89, 50709

18 - H.C. BROWN, G.W. KABALKA, J. amer. Soc. 92 (1970) 710, 712, 714

19 - G.W. KABALKA, J. Organometal. chem. 33 (1971) C_{25}

20 - G.W. KABALKA, Tetrahedron 29 (1973) 1159

21 - E. FAVRE et M. GAUDEMAR, C.R. 263 (1966) 1543

22 - E. FAVRE et M. GAUDEMAR, J. Organometal. chem., à paraître

23 - J. BENAÏM, C.R. 262 (1966) 937

24 - J.E. NORDLANDER, J.D. ROBERTS, J. amer. chem. Soc. 81 (1959) 1769

25 - J.E. NORDLANDER, J.D. ROBERTS, W.G. YOUNG, J. amer. chem. Soc. 83 (1961) 494

26 - G.M. WHITESIDES, J.E. NORDLANDER, J.D. ROBERTS, J. amer. chem. Soc. 84 (1962) 2010

27 - H. FELKIN, C. FRAJERMAN, Tetrahedron Letters 13 (1970) 1045

28 - J.L. MOREAU, Thèse Paris 1973

29 - M. LEQUAN, G. GUILLERM, J. Organometal. chem. 54 (1973) 153

30 - G. GUILLERM, F. MEGANEM, M. LEQUAN, K.R. BROWER, J. Organometal. chem., 67 (1974) 43

31 - M. SANIERE-KARILA, M.L. CAPMAU, N. CHODKIEWICZ, Bull. Soc. chim., 1973, p. 3371.

CHAPITRE - I -

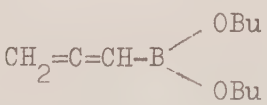
PREPARATION DES ALLENYL- ET PROPARGYL-BORONATES DE DIBUTYLE.

Les esters boroniques insaturés sont d'acquisition récente ; ainsi, en série vinylique, seuls trois exemples (1-4) avaient été signalés dans la littérature, avant que H. Normant et J. Braun, en 1959, (5) aient entrepris la synthèse de ces composés et, si dès 1958 Mikhaïlov (6) décrit l'allylboronate de dibutyle, il faut attendre 1960 pour que soit publiée la préparation de dérivés α acétyléniques (7). De plus, à notre connaissance, aucun terme allénique ou propargylique n'était signalé lorsque nous avons commencé ce travail (8).

C'est d'abord l'estérification d'un borane qui a permis l'accès aux boronates vinyliques (1-4) et allyliques (6, 9-11), mais la méthode la plus générale consiste à alcoyler un borate, un halogénoborate, ou un trihalogénure de bore (5, 12-22). Dans les deux cas le mode opératoire procède par l'intermédiaire d'un organométallique et si le magnésium reste le métal le plus utilisé, le sodium (19, 20), le lithium (3, 16, 20), le mercure et même l'étain ont été opposés aux dérivés borés (22). Enfin, H.C. Brown vient de montrer que l'hydroboration de carbures acétyléniques vrais conduit aux composés vinyliques (23) et très récemment Cadiot et Coll. ont synthétisé des boronates cycliques alléniques et propargyliques en alcoylant un borate mixte par un réactif de Grignard ou un lithien (24).

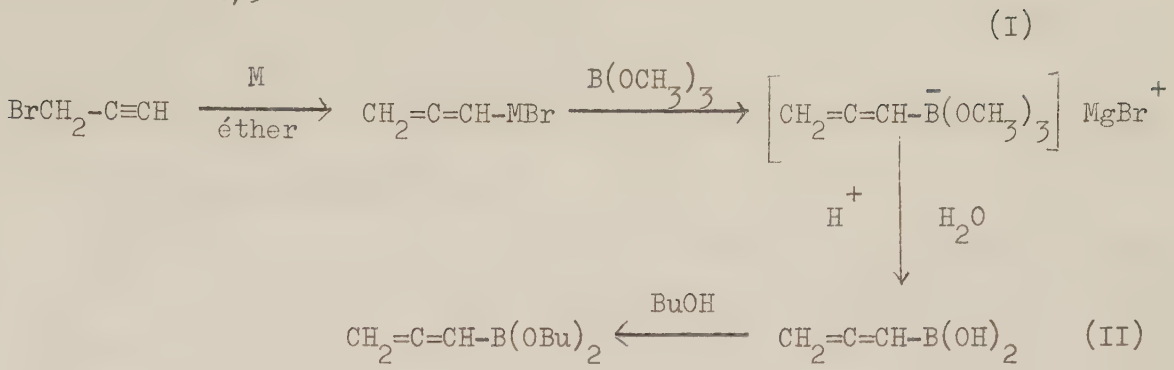
SYNTHESE DES ALLENYL- ET PROPARGYL-BORONATES.

Nous avons préparé l'allényl-boronate de dibutyle :



par action d'un aluminique ou d'un magnésien sur le borate de méthyle. Cette condensation ne nous conduit pas directement au boronate de butyle ; en effet, l'hydrolyse du complexe tétracoordonné (I) libère l'acide boronique (II) qui est estérifié ensuite par le n-butanol. L'enchaînement réactionnel, où M re-

présente Mg ou $Al_{2/3}$, peut se schématiser ainsi :



Nous nous sommes attachés à préciser l'importance des facteurs température et temps réactionnel suivant le métal utilisé. Notons que le zincique réagit également sur le borate de méthyle, mais des rendements trop faibles, de l'ordre de 20 %, nous ont fait abandonner cette voie.

Synthèse organoaluminique.

L'étude systématique conduite à partir du bromure d'allyl-aluminium, d'accès très commode, a montré que la température optimale est de -10°C et le temps réactionnel de l'ordre de 70 heures. Nos résultats sont rassemblés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I

Temps réactionnel 3 h.		
Température °C	Boronate %	Borate récupéré %
-60°	0	70
-40°	0	60
-10° (18 h)	32	40
0°	35	22
20°	17	42

TABLEAU II

Température : -10°C		
Nbre d'heures	Boronate %	Borate récupéré %
18	33	40
50	40	20
67	45	15

En aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence la formation de boronite $(CH_2=CH-CH_2)_2B(OBu)$. Nous avons vérifié, de plus, que le bromure d'allyl-aluminium est sans action sur l'allylboronate de butyle à -10°.

A partir de l'aluminique issu du bromure de propargyle nous avons obtenu l'allénylboronate de dibutyle souillé par une très petite quantité de son isomère acétylénique $H-C\equiv C-CH_2-B(OBu)_2$.

Synthèse organomagnésienne.

Le facteur température est ici prépondérant : la réaction est conduite à -60°, une augmentation d'une dizaine de degrés lors de la condensation ou de la première phase de l'hydrolyse abaisse notablement les rendements. Il faut remarquer, que contrairement à l'aluminique, le magnésien ne conduit qu'à l'ester allénique.

Nous avons généralisé la préparation de l'allénylboronate de dibutyle en opposant au borate de méthyle les homologues du bromure d'allénylmagnésium. La synthèse magnésienne s'est avérée alors plus satisfaisante, les aluminiques des bromures β-acétyléniques ne se faisant pas avec de très bons rendements.

Ainsi, divers magnésiens sont opposés au borate de méthyle et conduisent, après hydrolyse et estérification, aux boronates de butyle correspondants. Nos résultats sont condensés dans le tableau III. Des auteurs (25) ont montré depuis, pour des réactions analogues, que la structure de la chaîne insaturée est déterminée dès la formation du sel tétracoordonné et n'évolue pas lors des transformations ultérieures en boronate. De plus, les rendements en sel sont quantitatifs ; c'est lors de l'hydrolyse et de l'estérification qu'une partie du produit formé se décompose.

Enfin, alors qu'en série vinylique le but de la synthèse magnésienne est la préparation des acides boroniques (5, 12), nous n'avons pu en aucun cas isoler les homologues propargyliques ou alléniques, quelles que soient les précautions prises ils se décomposent en acide borique.

DISCUSSION DES RESULTATS.

La condensation du borate de méthyle sur les organométalliques issus des bromures propargyliques pourrait conduire soit au boronate propargylique,

TABLEAU III

Magnésiens	Boronates	Eb°/mmHg	Rdt %	Indice n_D^{25}	Densité d_4^{25}
$BrMgCH=C=CH_2$	$(C_4H_9O)_2B-CH=C=CH_2$	103/11	60	1,433	0,859
$C_2H_5-C\equiv C-CH_2MgBr$ / $C_2H_5-C(MgBr)=C=CH_2$	$C_2H_5-C\equiv C-CH_2-B(OC_4H_9)_2$ / $(C_4H_9O)_2B-C(C_2H_5)=C=CH_2$	65/0,2	48	1,436	0,857
$C_3H_7-C\equiv C-CH_2MgBr$ / $C_3H_7-C(MgBr)=C=CH_2$	$C_3H_7-C\equiv C-CH_2-B(OC_4H_9)_2$ / $(C_4H_9O)_2B-C(C_3H_7)=C=CH_2$	80/0,2	33	1,439	0,855
$C_5H_{11}-C\equiv C-CH_2MgBr$ / $C_5H_{11}-C(MgBr)=C=CH_2$	$C_5H_{11}-C\equiv C-CH_2-B(OC_4H_9)_2$ / $(C_4H_9O)_2B-C(C_5H_{11})=C=CH_2$	93/0,1	22	1,444	0,846
$C_3H_7-CH=C=CHMgBr$	$C_3H_7-CH=C=CH-B(OC_4H_9)_2$	85/0,3	40	1,446	0,851
$C_6H_5-C\equiv C-CH_2MgBr$ / $C_6H_5-C(MgBr)=C=CH_2$	$C_6H_5C\equiv C-CH_2-B(OC_4H_9)_2$	134/0,1	57	1,498	0,936
$C_6H_5-C(MgBr)=C=CH-CH_3$	$C_6H_5-C\equiv C-CH(CH_3)-B(OC_4H_9)_2$	120/0,1	36	1,497	0,930

soit au boronate allénique, soit enfin au mélange des deux, ce que nous pouvons schématiser ainsi :

$$R-CHBr-C\equiv CH \rightarrow R-CH=C=CH-B(OBu)_2$$
$$R-CHBr-C\equiv CH \rightarrow (BuO)_2B-CH(R)-C\equiv CH$$

$$CH_2Br-C\equiv C-R \rightarrow CH_2=C=C(R)-B(OBu)_2$$
$$CH_2Br-C\equiv C-R \rightarrow (BuO)_2B-CH_2-C\equiv C-R$$

Structure des métalliques.

Il était indispensable, pour essayer de donner une interprétation correcte de ces réactions, de connaître la structure des métalliques de départ. Nous avons pu la préciser par spectrographie infrarouge. Nos résultats sont condensés dans le tableau IV. Les spectres des métalliques issus des bromures primaires mettent en évidence l'existence des deux formes allénique et propargylique , à l'exception du premier terme où seule la forme allénique est décelable;ilen est de même pour les magnésiens issus de bromures secondaires où l'isomère acétylénique n'est pas visible. Rappelons que l'étude par RMN (26) ne permet de saisir qu'une seule forme de ces réactifs, et on admet que les deux isomères allénique et propargylique sont en équilibre rapide, comme en série allylique où un tel phénomène a pu être trouvé sans ambiguité (27-29).

TABLEAU IV

Spectres IR des organomagnésiens issus des bromures propargyliques.

Bromures	Métalliques	C=C=C	C≡C
$H-C\equiv C-CH_2-Br$	$BrMgCH=C=CH_2$	1885	-
$C_2H_5-C\equiv C-CH_2Br$	$C_2H_5-C\equiv C-CH_2MgBr$	-	2183
	$C_2H_5-C(MgBr)=C=CH_2$	1888	-
$C_3H_7-C\equiv C-CH_2Br$	$C_3H_7-C\equiv C-CH_2MgBr$	-	2189
	$C_3H_7-C(MgBr)=C=CH_2$	1891	-
$C_5H_{11}C\equiv C-CH_2Br$	$C_5H_{11}-C\equiv C-CH_2MgBr$	-	2183
	$C_5H_{11}-C(MgBr)=C=CH_2$	1889	-
$C_3H_7-CHBr-C\equiv CH$	$C_3H_7CH=C=CHMgBr$	1891	-
$C_6H_5-C\equiv C-CH_2Br$	$C_6H_5-C\equiv C-CH_2MgBr$	-	2159
	$C_6H_5-C(MgBr)=C=CH_2$	1887	-
$C_6H_5-C\equiv C-CHBr-CH_3$	$C_6H_5-C(MgBr)=C=CHCH_3$	1891	-

Structure des boronates.

Nous n'isolons que le boronate acétylénique en série aromatique, alors que les résultats diffèrent suivant la nature du bromure de départ en série aliphatique. Ainsi, dans le cas de magnésiens issus de bromures primaires nous obtenons un mélange de boronates acétylénique et allénique :

$$R\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2Br \longrightarrow \begin{cases} R\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2\text{-}B(OBu)_2 & \underline{1} \\ CH_2=C=\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}\text{-}B(OBu)_2 & \underline{2} \end{cases}$$

Lorsque le bromure est secondaire l'ester obtenu est allénique uniquement :

$$CH\equiv C\text{-}\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}}\text{-}Br \longrightarrow R'\text{-}CH=C=CH\text{-}B(OBu)_2 \qquad \underline{3}$$

En série aromatique, dans le cas des deux boronates acétyléniques décrits, les spectres IR et de RMN ne permettent aucune confusion quant aux structures proposées (tableau III), les spectres infrarouges ne montrent aucune absorption dans la région allénique et ceux de RMN n'offrent aucun signal pouvant se rapporter à des protons fixés sur un système allénique. Par conséquent, les esters aromatiques sont bien :

$$C_6H_5\text{-}C\equiv C\text{-}\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{CH}}\text{-}B\langle \qquad R = CH_3 \text{ ou } H.$$

En revanche, la structure des boronates aliphatiques alléniques, demande à être précisée. En effet, on peut s'attendre à la présence d'un autre isomère provenant d'une migration prototropique au niveau du boronate propargylique préalablement formé :

$$R\text{-}C\equiv C\text{-}CH_2\text{-}B(OBu)_2 \longrightarrow R\text{-}CH=C=CH\text{-}B(OBu)_2 \qquad \underline{4}$$

De même, on peut écrire dans le cas des boronates issus de bromures secondaires :

$$CH{\equiv}C\text{-}\underset{\underset{R'}{|}}{CH}\text{-}B(OBu)_2 \longrightarrow CH_2{=}C{=}\underset{\underset{R'}{|}}{C}\text{-}B(OBu)_2 \qquad \underline{5}$$

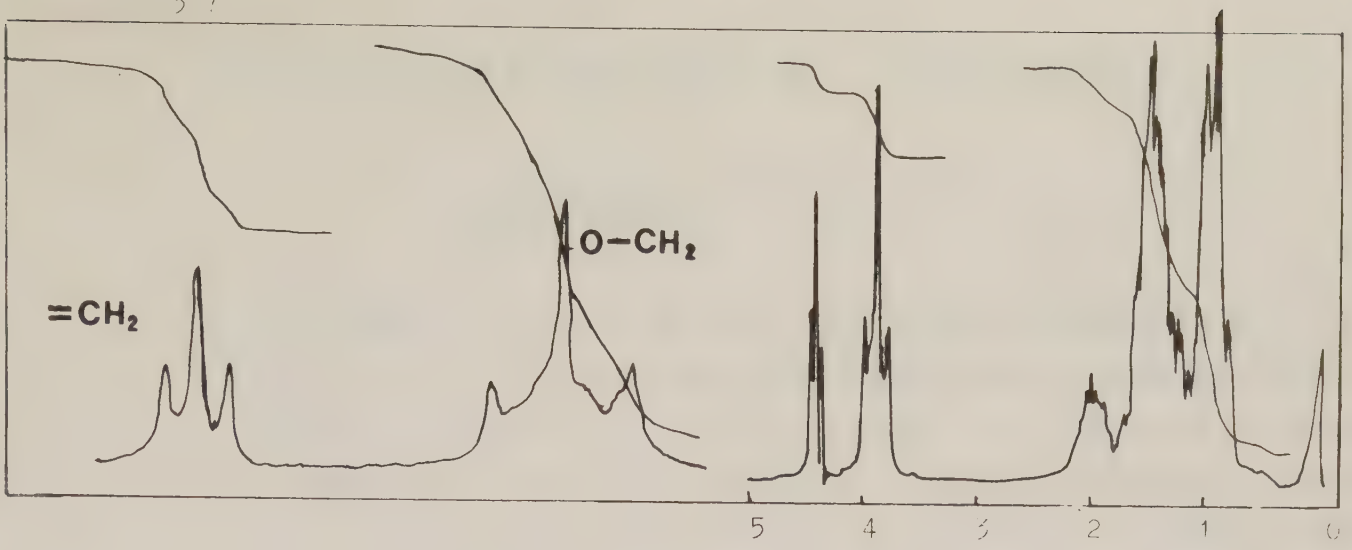
Il est donc possible d'envisager un mélange de deux types de boronates alléniques, l'un provenant de la condensation du borate de méthyle sur le métallique (type 2 ou 3), l'autre issu d'une isomérisation d'un boronate propargylique préalablement formé (type 4 ou 5). Nous avons éliminé cette éventuelle prototropie en étudiant d'une part les spectres de RMN et, d'autre part, en préparant l'allényl-boronate deutérié.

a) Etude des spectres de RMN.

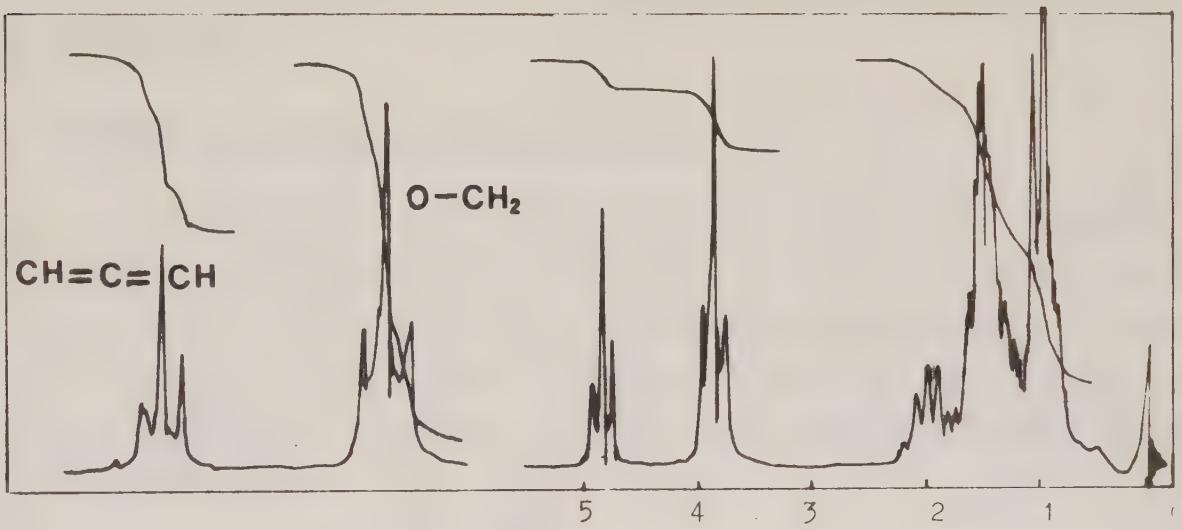
Les deux systèmes $-\overset{b}{CH_2}-\underset{|}{C}=C=\overset{a}{CH_2}$ et $\overset{c}{CH_2}-\overset{d}{\underset{|}{C}}H=C=\overset{e}{\underset{|}{C}}H-$ se différencient en RMN non seulement par les déplacements chimiques, mais aussi par les constantes de couplage. Quels que soient les composés considérés, le déplacement relatif aux protons a est toujours inférieur à celui attribué au proton d. Dans le cas des cétones et des alcools alléniques, $\delta(=CH_2)$ est voisin de $4{,}70.10^{-6}$ et $\delta(-\overset{H}{\underset{|}{C}}=)$ de 5.10^{-6} (30, 31) ; pour les éthers-oxydes alléniques, et leurs analogues soufrés ou séléniés, les glissements observés varient entre 4,6 et $5{,}5.10^{-6}$ ($\delta=CH_2$) et entre 6 et $6{,}8.10^{-6}$ ($\delta-\overset{H}{\underset{|}{C}}=$) (32). D'autre part, le signal des protons a est détriplé par les protons b ; le couplage se faisant à longue distance, J_{ab} est de l'ordre de 2 à 3 hertz. Par contre, J_{cd} et J_{de} sont voisins de 6 Hertz (31, 33). Ces données nous ont permis d'attribuer les structures 2 et 3 aux boronates alléniques que nous avons isolés. Ainsi les spectres des esters issus des bromures primaires présentent un triplet vers $4{,}5.10^{-6}$ et la constante de couplage J_{ab} est de l'ordre de 3 hertz, ce qui démontre donc bien une structure de type 2.

$$\overset{a}{CH_2}{=}C{=}\underset{\underset{\overset{b}{CH_2}\text{-}R}{|}}{C}\text{-}B(OBu)_2 \qquad \underline{2}$$

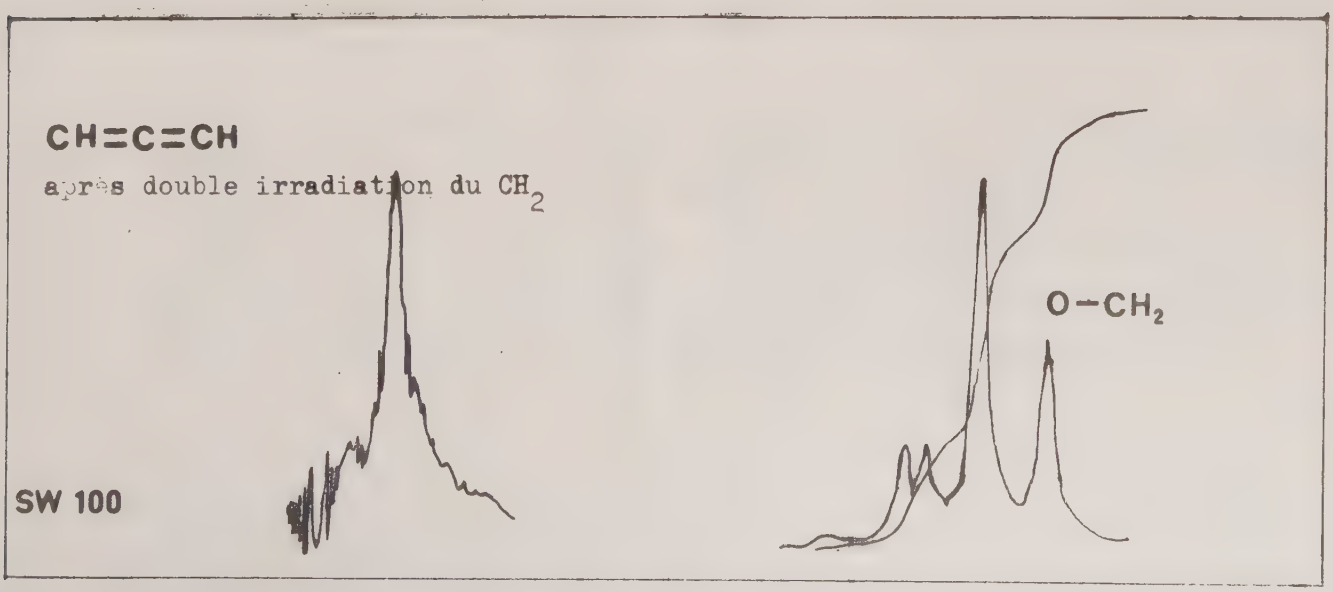
$CH_2=C=C(C_3H_7)-B(OC_4H_9)_2$ + $C_3H_7-C\equiv C-CH_2-B(OC_4H_9)_2$



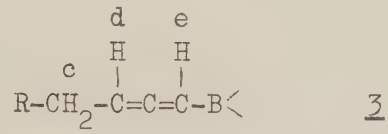
$C_3H_7-CH=C=CH-B(OC_4H_9)_2$



$C_2H_5-CH_2-CH=C=CH-B(OC_4H_9)$



Le cas du boronate relatif aux bromures secondaires :



3

est plus délicat à analyser. En effet, les protons alléniques H_d et H_e se manifestent sous forme d'un triplet non interprétable en première analyse. En irradiant les protons c, ce triplet se réduit en un singulet, les protons d et e apparaissent donc comme équivalents. Nous ne pouvons mesurer les constantes de couplage J_{de} et J_{cd} ; en revanche, la position du triplet relatif à H_d et H_e est significative : ces protons résonnent à champ plus faible que les protons H_a appartenant au système allénique du composé 2. Nous pouvons donc attribuer la structure 3 aux boronates issus des bromures secondaires $HC\equiv C-CHBr-CH_2-R$.

b) Synthèse de l'allényl-boronate deutérié.

Les conclusions de l'étude des spectres de RMN sont confirmées par la structure de l'allényl-boronate deutérié. Ce dernier est obtenu en opposant le borate de méthyle au bromure d'allénylmagnésium deutérié, l'hydrolyse et l'estérification étant menées avec des réactifs eux-mêmes deutériés pour limiter les échanges isotopiques. On sait que le magnésien présente la structure suivante (34) :

$$CH_2=C=CD-MgBr$$

sa condensation avec le borate de méthyle nous a conduit exclusivement au composé :

$$CH_2=C=CD-B(OBu)_2$$

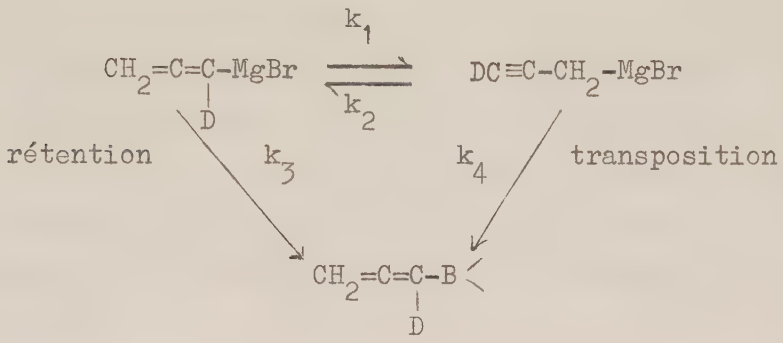
En effet, le système A_2B relatif à $CH_2=C=CH-B<$ se réduit dans l'isomère deutérié en un singulet, aucun couplage avec le deutérium n'étant visible. Aucune trace de $CHD=C=CH-B(OBu)_2$, qui proviendrait d'une isomérisation de $DC\equiv C-CH_2-B(OBu)_2$ préalablement formé, n'étant décelable, nous pouvons donc rejeter le phénomène de prototropie lors de la synthèse de boronate.

INTERPRETATION DES RESULTATS.

L'interprétation de nos résultats diffère suivant que l'on admet ou non l'existence à -60° de l'équilibre entre les formes allénique et acétylénique du métallique de départ. Examinons successivement ces deux possibilités.

a) L'équilibre existe.

Nous pouvons écrire :

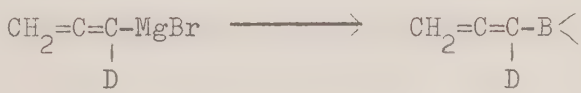


Ainsi le boronate obtenu peut provenir :

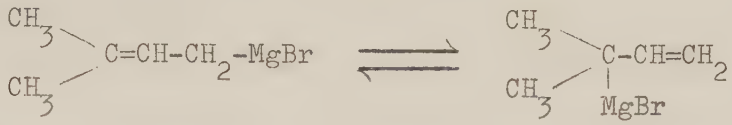
- soit d'une rétention de structure au niveau du magnésien de départ, ce qui impose une vitesse de condensation k_3 très supérieure à k_4,
- soit d'une transposition à partir de la forme propargylique du réactif de Grignard avec, cette fois, k_4 très supérieure à k_3. Ce raisonnement peut être généralisé à propos des autres boronates que nous avons décrits.

b) Il n'y a pas d'équilibre.

On peut en effet penser que, la réaction étant réalisée à -60°, l'équilibre envisagé ci-dessus est très ralenti, (ce qui revient à négliger k_1 et k_2 devant k_3 et k_4), la structure du boronate formé serait alors le reflet de celle du métallique de départ ; selon cette éventualité, on peut écrire :



A l'appui de cette hypothèse on peut citer les travaux de Roberts et Coll.. Ces auteurs ont montré qu'à basse température l'équilibre entre les deux formes du bromure de γ-γ-diméthylallylmagnésium :



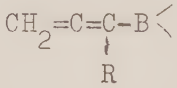
devenait suffisamment lent pour que le spectre de RMN traduise l'inéquivalence des méthyles, indicernables à 20° (29). Notons cependant que cette deuxième hypothèse n'explique pas le résultat obtenu à partir du bromure primaire en série aromatique, où seul le composé acétylénique est isolé, alors que le mélange propargylique allénique était attendu.

Ainsi l'existence de l'équilibre entre les formes propargyliques et alléniques des réactifs de Grignard reste posée, une étude de RMN à basse température nous permettrait peut-être de trancher.

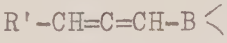
ETUDE SPECTROGRAPHIQUE.

a) IR.

La bande relative à ν(C=C=C) apparaît sur tous les spectres à 1930 cm^{-1} pour les boronates 2 :



et à 1945 cm^{-1} pour les dérivés 3 :



Ces nombres d'ondes sont légèrement inférieurs à ceux que présentent les carbures alléniques (35) vers 1950 cm^{-1} et les composés carbonylés alléniques (30, 36) vers 1960 - 70 cm^{-1}. D'autre part, nous relevons également les nombres d'ondes correspondants aux vibrations de déformation des liaisons carbone-hydrogène du groupe allénique. Nous trouvons ν ($=CH_2$) vers 830 cm^{-1} et $\gamma(\overset{H}{\underset{|}{C}}=)$ vers 870 cm^{-1}, ce qui confirme les données des spectres RMN.

Les bandes caractérisant le noyau aromatique et la triple liaison ont bien la position attendue et apparaissent vers 1600 cm^{-1} et 2230 cm^{-1}.

La liaison B-O se manifeste par une bande très intense située vers 1340 cm^{-1} et qui n'est pas affectée par la proximité des liaisons alléniques ou propargyliques, ni par le substituant C_6H_5. La position invariable de cette bande dans tous les composés, et sa grande intensité, sont en relation avec l'anisotropie de la liaiscn B-O, comme l'avait déjà signalé Bellamy et Gerrard (37) dans le cas de divers composés borés.

Les différents nombres d'ondes sont rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V

Boronates	C=C=C	$=CH_2$	$\gamma(\underset{\underset{H}{\vert}}{C}=)$	C=C	B-O
$(C_4H_9O)_2B-CH=C=CH_2$	1926	815	864,877		1336
$(C_4H_9O)_2B-\underset{\underset{C_2H_5}{\vert}}{C}=C=CH_2$	1930	821			1336
$(C_4H_9O)_2B-\underset{\underset{C_3H_7}{\vert}}{C}=C=CH_2$	1930	819			1336
$(C_4H_9O)_2B-\underset{\underset{C_5H_{11}}{\vert}}{C}=C=CH_2$	1930	819			1340
$C_3H_7-CH=C=CH-B(OC_4H_9)_2$	1948		869,878		1338
$C_6H_5-C\equiv C-CH_2-B(OC_4H_9)_2$				2217,2248	1338
$C_6H_5-C\equiv C-\underset{\underset{CH_3}{\vert}}{CH}-B(OC_4H_9)_2$				2224	1338

b) RMN.

1°) $CH_2(B)=C(A)=CH-B(O-CH_2(c)-CH_2(d)-R)_2$

Les signaux relatifs aux protons alléniques peuvent être analysés suivant le modèle théorique AB_2 ; nous indiquons ci-dessous les paramètres de ce système :

$\delta_A = 4{,}85.10^{-6}$ $\quad A\nu = 23{,}7$ Hz $\quad J/\Delta\nu = 0{,}3$

$\delta_B = 4{,}46.10^{-6}$ $\quad J_{AB} = 7{,}1$ Hz

La constante de couplage J_{AB} est légèrement supérieure à celle correspondant au système AB_2 des carbures, cétones et nitriles alléniques (J_{AB} compris entre 6,6 et 6,8 Hz) mais elle est sensiblement égale à celle relative au bromure d'allénylmagnésium (J_{AB} = 7,2 Hz).

Il reste à signaler dans le spectre de l'allénylboronate de dibutyle la position du triplet relatif aux protons $O-CH_2$:

$$\delta_{O-CH_2} = 3,89.10^{-6} \qquad (J_{cd} = 6 \text{ Hz})$$

Le déplacement de ces protons, identique pour tous les boronates étudiés, est beaucoup plus important que celui normalement attendu dans les composés aliphatiques, signalés vers $3,4.10^{-6}$. Cette différence déjà observée par J. Soulié (20) dans le cas des boronates acétyléniques, peut s'expliquer par le caractère de double liaison de B-O.

2°) $CH_2^{(a)}=C=C(CH_2^{(b)}-R)-B(O-CH_2^{(c)}-CH_2^{(d)}-)(O-CH_2^{(c)}-CH_2^{(d)}-)$

$$\delta_{H_a} = 4,49.10^{-6} \text{ (triplet)} \qquad J_{ab} = 3 \text{ Hz}$$
$$\delta_{H_c} = 3,89.10^{-6} \text{ (triplet)} \qquad J_{cd} = 6 \text{ Hz}$$

3°) $R-CH_2^{(a)}-C\equiv C-CH_2^{(a)}-B(O-CH_2^{(c)}-CH_2^{(d)}-)(O-CH_2^{(c)}-CH_2^{(d)}-)$

$$\delta_{H_a} = \text{multiplet centré vers } 2,09.10^{-6}$$
$$\delta_{H_c} = 3,90.10^{-6} \text{ (triplet)} \qquad J_{cd} = 6 \text{ Hz}$$

4°) $R-CH_2^{(b)}-CH^{(a)}=C=CH^{(a')}-B(O-CH_2^{(c)}-CH_2^{(d)}-)(O-CH_2^{(c)}-CH_2^{(d)}-)$

Comme nous l'avons déjà noté le signal des protons (H_a, $H_{a'}$) du système allénique n'est pas interprétable en première analyse. Ces protons

apparaissent comme équivalents après irradiation des protons H_b, et se manifestent par un triplet centré vers $4,85.10^{-6}$

δ_{H_b} = multiplet centré vers $1,91.10^{-6}$

$\delta_{H_c} = 3,87.10^{-6}$ (triplet) $J_{cd} = 6$ Hz

5°) $\Psi-C\equiv C-\overset{a}{CH_2}-B(O-\overset{c}{CH_2}-\overset{d}{CH_2}-)(O-CH_2-CH_2-)$

$\delta_{H_a} = 1,91.10^{-6}$ (singulet)

$\delta_{H_c} = 3,92.10^{-6}$ (triplet) $J_{cd} = 6$ Hz

6°) $\Psi-C\equiv C-\overset{a}{\overset{|}{C}}(H)(CH_3)-B(O-\overset{c}{CH_2}-\overset{d}{CH_2}-)(O-CH_2-CH_2-)$

$\delta_{H_a} = 2,20.10^{-6}$ (quadruplet)

$\delta_{H_c} = 3,94.10^{-6}$ $J_{cd} = 6$ Hz

7°) $\overset{a}{CH_2}=C(D)-B(O-\overset{c}{CH_2}-\overset{d}{CH_2}-)(O-CH_2-CH_2-)$

$\delta_{H_a} = 4,45.10^{-6}$ (singulet)

$\delta_{H_c} = 3,85.10^{-6}$ $J_{cd} = 6$ Hz

CONCLUSION.

Au cours de ce travail, nous avons montré que les magnésiens des bromures propargyliques se condensaient au borate de méthyle pour conduire, après hydrolyse et estérification par le butanol, aux allényl- et propargyl-boronates de dibutyle.

En série aromatique, nous n'isolons que les composés acétyléniques. En série aliphatique, suivant la nature du bromure de départ, il se forme soit le boronate allénique, soit le mélange des formes allénique et propargylique. L'isomère allénique ne provient pas d'un phénomène de prototropie, mais d'un retournement de structure à partir du bromure de départ.

CHAPITRE I - PARTIE EXPERIMENTALE

SPECTROGRAPHIE.

Les spectres IR ont été enregistrés sur appareil "HITACHI EPI-G-2", étalonné suivant les tables de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée.

Les spectres de RMN ont été enregistrés soit sur appareil "Varian A-60", soit sur appareil "Perkin-Elmer R-12" ; référence interne TMS ; solvant CCl_4.

MATIERES PREMIERES.

a) Les bromures du type R-C≡C-CH_2Br sont préparés par coupure des éthers-oxydes R-C≡C-CH_2OCH_3 (38).

b) Les bromures du type R-CHBr-C≡CH et C_5H_{11}-C≡C-CHBr-R sont obtenus par action du tribromure de phosphore sur les alcools correspondants.

c) La préparation du bromure de propargyle deutérié a été mise au point au laboratoire (34).

d) Le butanol deutérié a été obtenu en hydrolysant le butanolate de magnésium par D_2O.

37 g (0,5 mole) de butanol séché sur magnésium sont additionnés au bromure d'éthylmagnésium (0,75 atome-gramme de Mg, 0,75 mole de C_2H_5Br 450 cc de THF). Après une nuit à température ambiante, l'alcoolate est hydrolysé par 40 cm^3 de D_2O. Le solide est essoré et lavé rapidement à l'éther anhydre. La phase organique est séchée sur K_2CO_3 et distillée. On obtient 18,5 g d'alcool deutérié souillé de faible trace de C_4H_9OH.

Eb : 114° Rdt = 50 %

PREPARATION DES BORONATES.

Toutes les opérations décrites sont conduites sous azote, et les rendements sont calculés par rapport au bromure mis en oeuvre.

Allényl-boronate de dibutyle.

a) Méthode aluminique.

Le bromure d'allénylaluminium est préparé suivant la méthode classique à partir de 30 g (0,25 mole) de bromure de propargyle, 4,5 g d'aluminium et 150 cm^3 d'éther anhydre.

Le métallique est ajouté à une solution de 30 g (0,25 mole + 15 %) de borate de méthyle fraîchement distillé, dans 300 cm^3 d'éther anhydre. La température du milieu réactionnel ne doit pas dépasser -10° et l'agitation est maintenue 70 heures environ après la fin de l'addition. Le milieu est refroidi à -60° et 18 g d'eau sont ajoutés. On laisse réchauffer à 0° et les sels d'aluminium sont filtrés. 200 cm^3 de butanol sont alors additionnés à la phase organique. L'éther est éliminé sous pression réduite, de même que l'azéotrope butanol-eau et l'excès de butanol. Une distillation fournit 16 g d'allényl-boronate de dibutyle.

Eb_{11} = 103° Rdt = 33 %

Analyse : $C_{11}H_{21}O_2B$ Calc. % : C 67,35 H 10,71
Tr. : C 67,0 H 10,7

b) Méthode magnésienne.

Le bromure d'allénylmagnésium est préparé à partir de 30 g (0,25 mole) de bromure de propargyle, de 6 g de magnésium et de 150 cm^3 d'éther anhydre suivant la méthode classique. 30 g (0,25 mole + 15 %) de borate de méthyle fraîchement distillés sont ajoutés à 300 cm^3 d'éther anhydre maintenu à -60°. Au cours de l'addition du magnésien, la température ne doit pas s'élever au-dessus de -60°. L'agitation est poursuivie quelques heures. 0,25 mole de gaz HCl et 250 cm^3 de solution saturée de chlorure de sodium, puis 50 cm^3 d'eau sont introduits successivement. La température du mélange remonte lentement vers 0° au cours de ces opérations. La décantation effectuée, la phase aqueuse est extraite par 300 cm^3 de butanol. La neutralisation se fait par simple lavage à l'eau. Après séchage sur SO_4Mg l'éther est éliminé sous vide partiel de même que l'azéotrope butanol-eau et l'excès de butanol. 18 g d'allényl-boronate de dibutyle sont finalement recueillis.

Eb_{11} = 103° Rdt = 36 %

Analyse : $C_{11}H_{21}O_2B$ Calc. % : C 67,35 H 10,71
Tr. : C 67,29 H 10,60

Toutes les préparations qui suivent s'effectuent selon ce même mode opératoire.

Pentyne-2 yle-1 boronate de dibutyle et pentadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle.

$$C_2H_5-C\equiv C-CH_2-B(OC_4H_9)_2$$

$$CH_2=C=\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}-B(OC_4H_9)_2$$

Le magnésien est obtenu à partir de 37 g (0,25 mole) de bromo-1 pentyne-2 de 6 g de magnésium et de 150 cm^3 d'éther anhydre. Il est ajouté à 30 g (0,25 mole + 15 %) de borate de méthyle en solution dans 300 cm^3 d'éther anhydre. On obtient 27 g du mélange de boronates :

$Eb_{0,2} = 65°$ Rdt = 48 %

Analyse : $C_{13}H_{25}O_2B$ Calc. % : C 69,65 H 11,24
Tr. : C 69,8 H 11,3

Hexyne-2 yle-1 boronate de dibutyle et hexadiène-1,2 yle-3 boronate de dibutyle.

$$C_3H_7-C\equiv C-CH_2-B(OC_4H_9)_2$$

$$CH_2=C=\underset{\displaystyle C_3H_7}{\underset{|}{C}}-B(OC_4H_9)_2$$

Le métallique est préparé à partir de 40,5 g (0,25 mole) de bromo-1 hexyne-2, de 6 g de magnésium et de 150 cm^3 d'éther anhydre. Il est ajouté à 30 g (0,25 mole + 15 %) de borate de méthyle solubilisés dans 300 cm^3 d'éther anhydre. La distillation donne 19,5 g du mélange de boronates :

$Eb_{0,2} = 80°$ Rdt = 33 %

Analyse : $C_{14}H_{27}O_2B$ Calc. % : C 70,59 H 11,43
Tr. : C 70,4 H 11,6

Octyne-2 yle-1 boronate de dibutyle et octadiène-1,2 yle-3 boronate de dibutyle.

$$C_5H_{11}-C\equiv C-CH_2-B(OC_4H_9)_2$$

$$CH_2=C=C(C_5H_{11})-B(OC_4H_9)_2$$

Le magnésien est obtenu à partir de 47,5 g de bromo-1 octyne-2, de 6 g de magnésium et de 150 cm^3 d'éther anhydre. Il est ajouté à 30 g (0,25 mole + 15 %) de borate de méthyle en solution dans 300 cm^3 d'éther anhydre. 15 g du mélange de boronates sont obtenus :

$Eb_{0,1}$ = 93° Rdt = 22 %

Analyse $C_{16}H_{31}O_2B$	Calc. % :	C	72,18	H	11,74
	Tr. :	C	71,9	H	12,0

Phényl-1 propyne-1 yle-3 boronate de dibutyle.

$$C_6H_5-C\equiv C-CH_2-B(OC_4H_9)_2$$

Le métallique est préparé à partir de 49 g de phényl-1 bromo-3 propyne-1, de 6 g de magnésium et de 150 cm^3 d'éther anhydre. Il est introduit dans une solution de 30 g (0,25 mole + 15 %) de borate de méthyle dans 300 cm^3 d'éther anhydre. On recueille 39 g de boronate.

$Eb_{0,15}$ = 134° Rdt = 57 %

Analyse $C_{16}H_{31}O_2B$	Calc. % :	C	75,01	H	9,26
	Tr. :	C	74,5	H	9,4

Hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle.

$$C_3H_7-CH=C=CH-B(OC_4H_9)_2$$

Le magnésien est obtenu à partir de 40,5 g (0,25 mole) de bromo-3 hexyne-1, 6 g de magnésium et 375 cm^3 d'éther anhydre. L'addition du bromure doit être très lente (6 heures) et très régulière. La température est maintenue aux environs de 5°. Le mode opératoire en ce qui concerne la préparation du boronate est analogue aux précédents. Le métallique est introduit dans une

solution de 30 g (0,25 mole + 15 %) de borate de méthyle dans 300 cm^3 d'éther anhydre. 24 g de boronate sont recueillis.

$Eb_{0,30} = 85°$ Rdt = 40 %

Analyse $C_{14}H_{27}O_2B$ Calc. % : C 70,59 H 11,43
Tr. : C 70,9 H 11,6

Phényl-1 butyne-1 yle-3 boronate de dibutyle.

$$C_6H_5-C\equiv C-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-B(OC_4H_9)_2$$

La préparation du magnésien exige des précautions identiques à celles signalées au paragraphe précédent. Elle est conduite à partir de 52,5 g (0,25 mole) de phényl-1 bromo-3 butyne-1, 6 g de magnésium et 375 cm^3 d'éther anhydre. Le métallique est ajouté à 30 g (0,25 mole + 15 %) de borate de méthyle en solution de 300 cm^3 d'éther anhydre. On obtient 26 g de boronate.

$Eb_{0,1} = 120°$ Rdt = 86 %

Analyse $C_{17}H_{33}O_2B$ Calc. % : C 75,59 H 9,52
Tr. : C 75,2 H 9,3

Remarques :

Dans la suite de notre travail nous avons été amenés à préparer, de nouveau, quelques boronates ; ceci nous a conduit à modifier certaines étapes du mode opératoire. Ainsi l'hydrolyse du sel tétracoordonné peut se faire, plus simplement, par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, sans incidence sur la quantité de produit obtenu. De même, le sens de l'addition des réactifs n'a pas d'influence, et il s'est avéré plus commode d'additionner le borate de méthyle au magnésien dilué dans l'éther, et refroidi sous azote à -60°. Par contre, les rendements sont nettement améliorés si toutes les opérations sont conduites rigoureusement sous azote, et si elles sont réalisées dans un minimum de temps. Dans ces conditions nous obtenons l'allényl-boronate de dibutyle avec un rendement de 60 %.

Allényl-boronate de dibutyle deutérié.

$CH_2=C=CD-B(OBu)_2$

Le bromure d'allénylmagnésium deutérié est préparé à partir de 12 g (0,1 mole) de bromure, de 2,4 g de magnésium et de 100 cm^3 d'éther anhydre suivant le procédé habituel. 13 g (0,1 mole + 30 %) de borate de méthyle fraîchement distillé, sont ajoutés à la solution du magnésien dilué dans 150 cc d'éther et refroidie à -60°. L'agitation est poursuivie 1 heure, puis 10 g de DCl à 20 % dans 30 cm^3 de D_2O sont introduits à -70°. Après l'addition de la solution d'acide chlorhydrique deutérié la température du mélange remonte lentement à 20°. La phase aqueuse est extraite une seule fois à l'éther et l'estérification est menée à partir de 28 g de butanol deutérié. On isole finalement 9 g de boronate deutérié.

Eb_{11} = 102° Rdt = 45 %

BIBLIOGRAPHIE

1 - W.A. LASIER, P.L. SALZBERG (U.S. 2402591) CA 40 (1946), 5769.

2 - A.E. BORISOV, Izvestia Akad Nauk SSSR (1951), 402.

3 - R.L. LETSINGER, J.H. SKOOG, J. Org. Chem. 18 (1953), 895.

4 - V.A. SAZONOVA, N. Ya. KRONROD, Zh. Obsheh. Khim. 26 (1956), 1876.

5 - H. NORMANT, J. BRAUN, C.R. 248 (1959) 828, Izvest. Akad. Nauk SSSR (1959), 1397.

6 - B.M. MIKHAILOV, F.B. TUTORSKAYA, Doklady Akad. Nauk SSSR 123 (1958), 479, CA 53 6990 g.

7 - D.S. MATTESON et PEACOCK, J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960), 5739.

8 - E. FAVRE, M. GAUDEMAR, C.R. 262 (1966), 1332.

9 - A.V. TOPCHIEV, Ya. M. PAUSHKIN, A.A. PROKHOROVA, M.V. KURASHEV, Doklady Akad. Nauk SSSR 128 (1959), 110, CA 54 (1960), 1268 i.

10 - A.V. TOPCHIEV, Ya. M. PAUSHKIN, A.A. PROKHOROVA, E.I. FRENKIN, M.V. KURASHEV, Doklady Akad. Nauk SSSR 134 (1960), CA 55 (1961), 7272 g.

11 - B.M. MIKHAILOV, V.F. POZDNEV, V.G. KISELEV, Doklady Akad. Nauk SSSR 151 (1963), 577, CA 59 (1969) 12 830.

12 - J. BRAUN, H. NORMANT, Bull. Soc. chim. Fr. (1966), 2557.

13 - G.W. WILLCOCKSON, J.K. SANDIC, CA 59 (1963), 1680.

14 - D.S. MATTESON, R.A. BOWIE, G. SRIVASTAVA, J. Organometal. chem. 16 (1969), 33.

15 - G.D. SCHAUMBERG, S. DONOVAN, J. Organometal. chem. 20 (1969), 261.

16 - S.J. GROSZOS, U.S. 2862 952, Dec. 1958, CA 53 (1959), 9149 a, U.S. 2884 44 (1959), CA 54 (1960), 298 g.

17 - D.S. MATTESON, K. PEACOCK, J. Org. chem. 28 (1963), 369.

18 - U.S. ZAVGORODNII, A.A. PETROV, Zh. Obsheh. Khim. 31 (1961), 2433, ibid. 32 (1962), 1349.

19 - U.S. BORAX and Chem. Corp. Brit. 884 547 (1961) CA 57 7308 g.

20 - J. SOULIE, P. CADIOT, Bull. Soc. Chim., Fr. (1966), 1981.

21 - G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT et M. FAURE, C.R. 269 (1969) 147.

22 - L.G. SHARANINA, V.S. ZAVGORODNII, A.A. PETROV, Zh. Obsch. Khim. 36 (1966) 1275.

23 - H.C. BROWN, S.K. GUPTA, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972), 4370.

24 - A. L'HONORE, J. SOULIE, P. CADIOT, C.R. 275 (1972), 229.

25 - J. BLAIS, Thèse de 3ème cycle, Paris (1970).

26 - J. BENAIM, C.R. 262 (1966), 937.

27 - J.E. NORLANDERS et J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. 81 (1969), 1769.

28 - J.E. NORLANDERS, W.G. YOUNG et J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961) 494.

29 - G.M. WHITESIDES, J.E. NORLANDERS et J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. 84 (1962) 2010.

30 - M. BERTRAND et M. SANTELLI, C.R. 262 (1966), 1601.

31 - M. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, Bull. Soc. Chim. Fr. (1967 189.

32 - M.P. SIMONNIN et G. POURCELOT, C.R. 262 (1966) 1279.

33 - E.I. SNYDER, J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc., 84 (1962) 1582.

34 - R. COUFFIGNAL, M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. Fr. (1969), 3218.
R. COUFFIGNAL, Thèse Paris (1971).

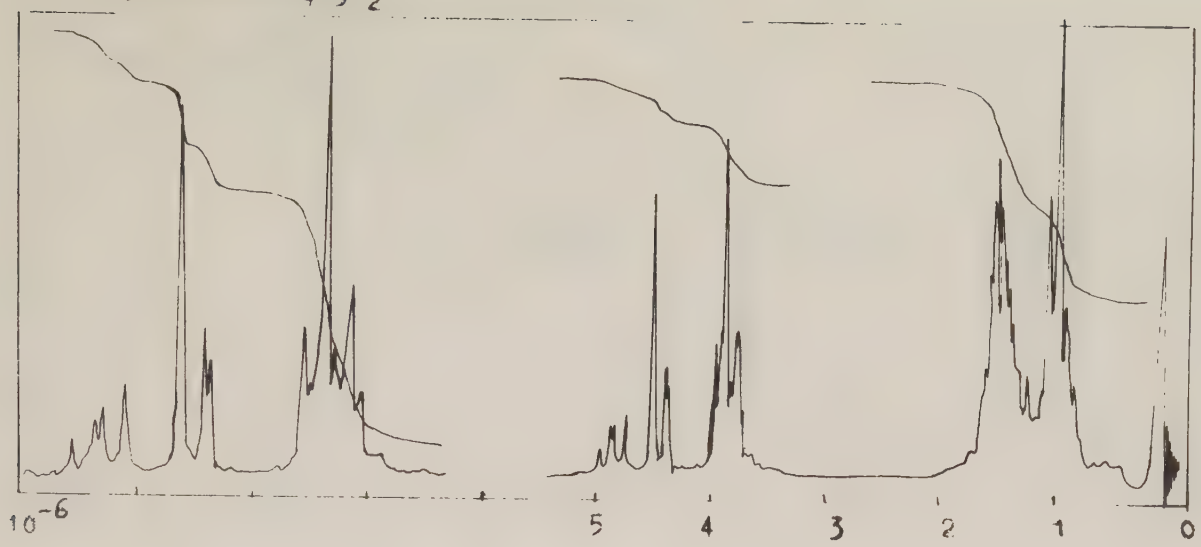
35 - L. PIAUX et M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. Fr. (1956), 794.

36 - E.R.H. JONES, G.H. WITHAM, M.C. WHITING, J. Chem. Soc. (1957), 4628.

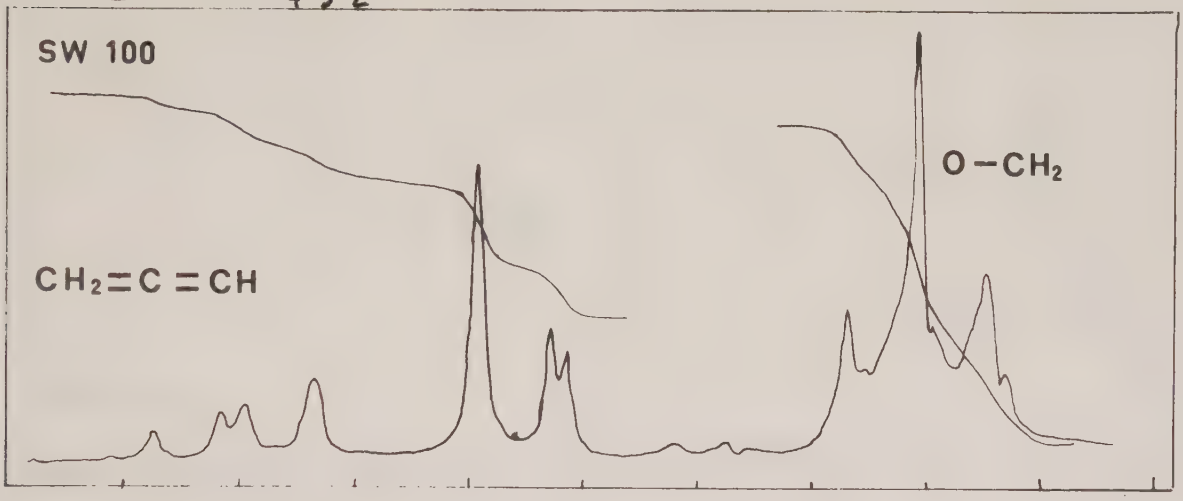
37 - L.J. BELLAMY, W. GERRARD, M.F. LAPPERT, R.L. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (1958) 2412.

38 - R. COUFFIGNAL, M. GAUDEMAR et P. PERRIOT, Bull. Soc. Chim. Fr. (1969) 3218

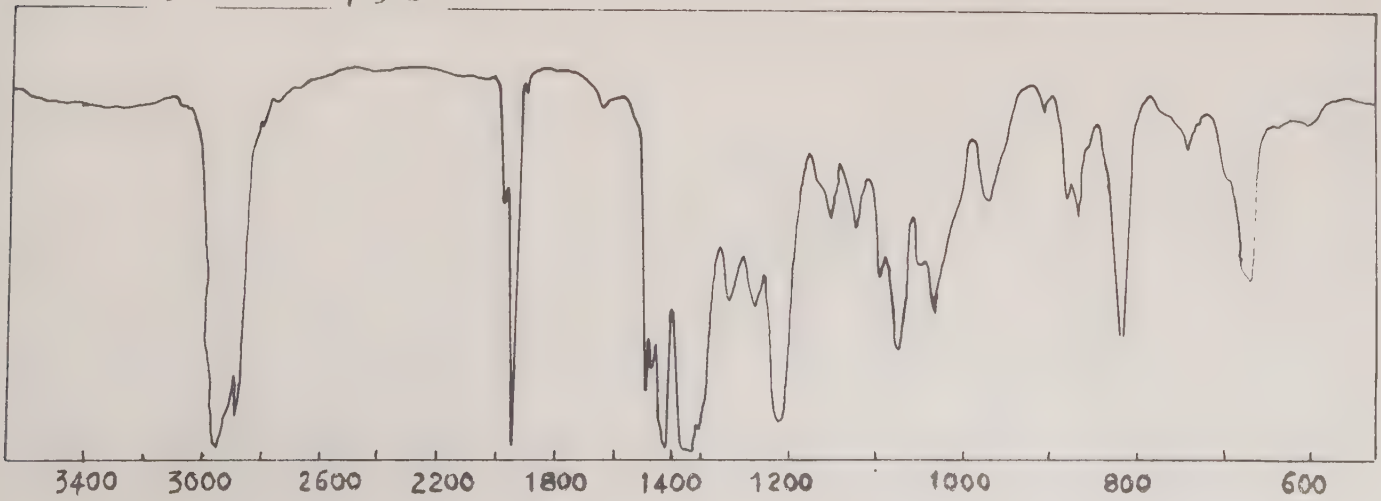
$CH_2=C=CH-B(OC_4H_9)_2$

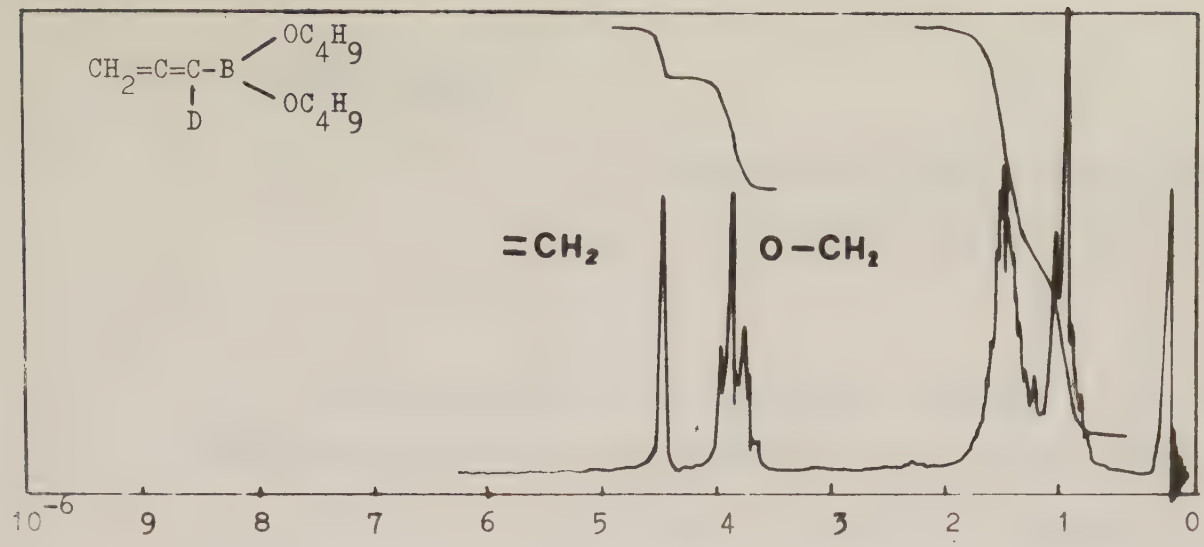


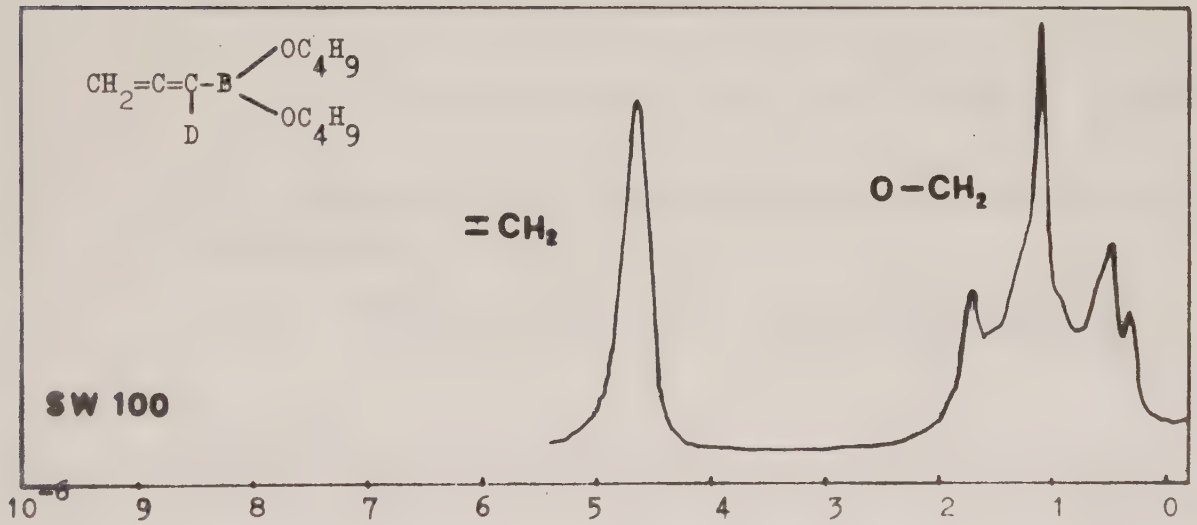
$CH_2=C=CH-B(OC_4H_9)_2$

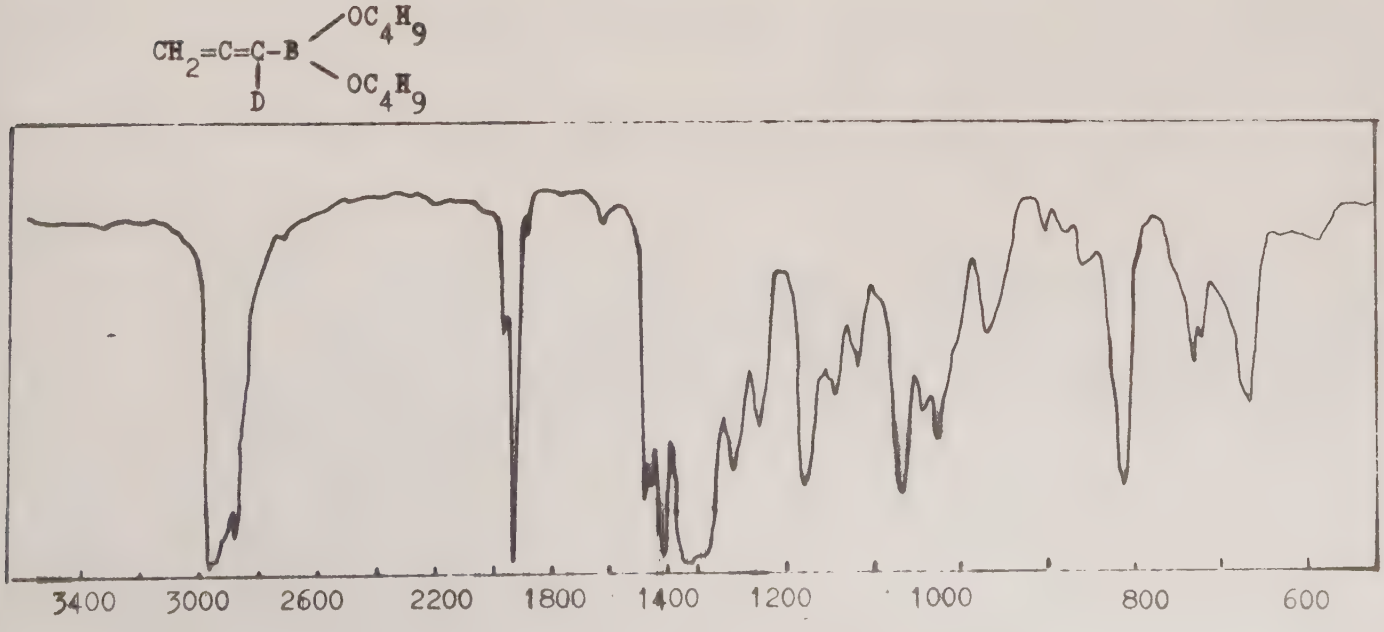


$CH_2=C=CH-B(OC_4H_9)_2$




CH2=C=C-B
D
OC4H9
OC4H9
=CH2
O-CH2
10-6
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0


CH2=C=C-B
D
OC4H9
OC4H9
=CH2
O-CH2
SW 100
10-6
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0


CH2=C=C-B
D
OC4H9
OC4H9
3400
3000
2600
2200
1800
1400
1200
1000
800
600

CHAPITRE - II -

REACTIVITE DES ALLENYL- ET PROPARGYL-BORONATES DE DIBUTYLE VIS-A-VIS DES ALDEHYDES.

Les alcoylboranes sont susceptibles de réagir avec les dérivés carbonylés selon les trois schémas caractéristiques des organométalliques :

- soit réduction du dérivé carbonylé en alcool, avec formation d'une oléfine (1-3) :

$$(R\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_3B + R'CHO \longrightarrow R\text{-}CH{=}CH_2 + R'CH_2O\text{-}B(CH_2\text{-}CH_2\text{-}R)_2$$

Une hydrolyse ultérieure conduit à l'alcool :

$$R'CH_2O\text{-}B(CH_2\text{-}CH_2\text{-}R)_2 + H_2O \longrightarrow R'CH_2OH + (R\text{-}CH_2\text{-}CH_2)_2B(OH)$$

- soit énolisation de la cétone et blocage de l'énol sous forme d'un borinate vinylique (4) :

$$B(Et)_3 + R_1\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R_2 \longrightarrow R_1CH{=}\underset{\displaystyle R_2}{\underset{|}{C}}\text{-}O\text{-}B(Et)_2$$

- soit addition de l'organoborane sur le groupe carbonyle, le boronite obtenu pouvant libérer l'alcool par hydrolyse (5), cette réaction rappelant la classique synthèse de Grignard :

$$R_3B + R'CHO \longrightarrow R'\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\text{-}O\text{-}B(R)_2$$

$$R'\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}H\text{-}O\text{-}B(R)_2 + H_2O \longrightarrow R'\text{-}CHOH\text{-}R + R_2B(OH)$$

Notons, cependant, que cette condensation n'est pas généralisable à tous les cas ; elle nécessite, en fait que l'un au moins des deux réactifs soit allylique. Ainsi les dérivés carbonylés saturés ne s'additionnent qu'aux boranes allyliques (6,7).

D'une part, les composés α-β-insaturés réagissent sur les trialcoyl-boranes et conduisent à une addition 1-4 (8, 10), d'où une synthèse générale de cétones saturées, le borane étant issu d'oléfines par hydroboration (11).

$$3(\rangle C{=}C\langle) + B_2H_6 \longrightarrow BR_3$$

$$BR_3 + CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}COCH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}\underset{R}{CH}\text{-}CH{=}\underset{CH_3}{C}\text{-}O\text{-}BR_2$$

$$\downarrow H_2O$$

$$CH_3\text{-}\underset{R}{CH}\text{-}CH_2\text{-}\underset{O}{C}\text{-}CH_3$$

D'autre part, ces mêmes composés carbonylés se condensent en 1-2 sur les triallyl-boranes et donnent les alcools allyliques correspondants (9, 12). Enfin, plusieurs auteurs ont montré que les quinones s'additionnaient également en 1-2 sur les boranes saturés (13-15) et en 1-4 sur les boranes allyliques (16-18).

Nous voyons donc le rapprochement qu'il est possible de faire entre un borane et un magnésien. La comparaison peut elle être étendue aux boronates $R\text{-}B(OR')_2$, B jouant le rôle du magnésium et OR' celui de X ?

A cet effet, nous avons condensé l'aldéhyde butyrique sur l'allyl- et l'allényl-boronate de dibutyle et obtenu les borates dissymétriques correspondants (19) :

$$CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}B(OBu)_2 + C_3H_7CHO \longrightarrow CH_2{=}CH\text{-}CH_2\text{-}\underset{C_3H_7}{CH}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2$$

$$CH_2{=}C{=}CH\text{-}B(OBu)_2 + C_3H_7CHO \longrightarrow HC{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}\underset{C_3H_7}{CH}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2$$

Du point de vue formel on reconnaît facilement l'addition d'un organométallique sur un dérivé carbonylé.

Le borate dissymétrique obtenu peut être :

- soit distillé ce qui conduit au borate de butyle et à un borate éthylénique ou acétylénique symétrique ;
- soit hydrolysé avec formation d'un alcool β-éthylénique ou β-acétylénique, d'acide borique et de butanol.

L'objet de ce chapitre est de généraliser cette étude en série propargylique.

PREPARATION DES BORATES DISSYMETRIQUES ET SYMETRIQUES.

Opposés aux aldéhydes, les allényl- et propargyl-boronates de dibutyle conduisent à des borates dissymétriques :

$$R\text{-}B(OBu)_2 + R_1CHO \longrightarrow R_1\underset{R'}{\underset{|}{C}}H\text{-}O\text{-}B(OBu)_2$$

où R' se déduit de R, suivant que celui-ci est acétylénique ou allénique, par transposition propargylique ou rétropropargylique.

Ces dérivés carbonylés sont très réactifs, la condensation est exothermique et immédiate.

Notons que ces borates dissymétriques ne sont généralement pas distillables ; sous l'effet de la chaleur ils se dismutent suivant l'équilibre :

$$3\ R''O\text{-}B(OBu)_2 \rightleftharpoons 2\ B(OBu)_3 + B(OR'')_3$$

Finalement nous obtenons le borate le plus léger et le borate le plus lourd respectivement en début et en fin de distillation. Malgré ce phénomène, déjà observé par L.H. Thomas lors de la synthèse de borate (20), nous pensons avoir isolé les borates dissymétriques avec un degré de pureté satisfaisant, après élimination du solvant et du dérivé carbonylé en excès, sous pression réduite et sans chauffage.

En effet, d'une part la spectrographie infrarouge montre une condensation totale : la bande allénique du boronate disparaît complètement ; or cette bande est caractéristique de par son abaissement et n'interfère pas avec celle du borate qui se forme au cours de la réaction. Dans le cas du phényl-1 butyne-1 yle-3 boronate de dibutyle, c'est la bande intense relative à $\nu(C{\equiv}C)$ qui disparaît totalement.

D'autre part, la dismutation en borates symétriques ne se fait que lentement à chaud et souvent difficilement.

Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I

Produits de départ	Borates dissymétriques	Borates symétriques	Eb°/mm Hg	Rdt %
C_3H_7CHO + $CH_2=C=CH-B<$	1 $H-C\equiv C-CH_2-CH(C_3H_7)O-B<$	10 $\left[CH\equiv C-CH_2-CH(C_3H_7)O\right]_3B$	121/0,5	77
C_2H_5CHO + $CH_2=C=C(C_2H_5)-B<$ + $C_2H_5-C\equiv C-CH_2-B<$	2 $C_2H_5-C\equiv C-CH_2-CH(C_2H_5)O-B<$ 3 $CH_2=C=C(C_2H_5)-CH-(C_2H_5)O-B<$			
C_2H_5CHO + $CH_2=C=C(C_3H_7)-B<$ + $C_3H_7-C\equiv C-CH_2-B<$	4 $C_3H_7-C\equiv C-CH_2-CH(C_2H_5)O-B<$ 5 $CH_2=C=C(C_3H_7)-CH(C_2H_5)O-B<$	11 $\left[C_3H_7-C\equiv C-CH_2-CH(C_2H_5)O\right]_3B$ 12 $\left[CH_2=C=C(C_3H_7)CH(C_2H_5)O\right]_3B$	114/0,1	55
C_2H_5CHO + $C_3H_7-CH=C=CH-B<$	6 $CH\equiv C-CH(C_3H_7)-CH(C_2H_5)O-B<$	13 $\left[CH\equiv C-CH(C_3H_7)CH(C_2H_5)O\right]_3B$	140/0,1	60
C_2H_5CHO + $\varphi-C\equiv C-CH(CH_3)-B<$	7 $CH_3-CH=C=C(\varphi)-CH(C_2H_5)O-B<$			
$(CH_3)_2CH-CHO$ + $CH_2=C=C(C_2H_5)-B<$ + $C_2H_5-C\equiv C-CH_2-B<$	8 $C_2H_5-C\equiv C-CH_2-CH(CH(CH_3)_2)-O-B<$ 9 $CH_2=C=C(C_2H_5)-CH(CH(CH_3)_2)-CH-O-B<$	14 $\left[C_2H_5-C\equiv C-CH_2-CH(CH(CH_3)_2)-O\right]_3B$ 15 $\left[CH_2=C=C(C_2H_5)-CH(CH(CH_3)_2)-O\right]_3B$	135/0,05	64

La structure des borates obtenus a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire.

PREPARATION DES ALCOOLS.

L'analogie avec la réaction de Grignard peut être poussée plus loin que l'addition du boronate sur le dérivé carbonylé. En effet, les borates dissymétriques se comportent comme des alcoolates métalliques : l'hydrolyse libère, outre le butanol, l'alcool acétylénique ou allénique attendu :

$$R\text{-}O\text{-}B(OBu)_2 + 3\ H_2O \longrightarrow ROH + B(OH)_3 + 2\ BuOH.$$

Le tableau II rassemble nos principaux résultats.

Dans un premier temps nous avons opposé à chacun des boronates décrits au chapitre précédent les aldéhydes propionique ou butyrique, notre choix étant guidé par l'obtention d'un composé au point d'ébullition suffisamment différent de celui du butanol. Puis, dans un second temps, nous avons condensé sur l'allényl-boronate de dibutyle divers composés du même type. Notons que, comme dans le cas des boranes allyliques (9, 12), les boronates ne donnent pas l'addition 1-4, et de plus la réaction conduit à l'alcool avec de mauvais rendements.

Les résultats consignés dans les tableaux I et II montrent une transposition totale dans tous les cas envisagés, à la précision près des techniques spectrographiques employées. Sur un exemple voisin, un groupe d'auteurs (21) a récemment signalé un résultat analogue. Cependant une ambiguité pouvait exister dans les cas du pentadiène-1,2 et l'hexadiène-1,2 yle-3 boronate de dibutyle qu'il est difficile d'obtenir exempts d'un certain pourcentage d'acétylénique. Nous avons démontré le retournement de structure sur ces exemples (22). Des échantillons de boronate contenant des taux différents d'isomère allénique ont été isolés par distillation, et dosés par RMN ; puis nous avons condensé dans les mêmes conditions, l'aldéhyde propionique sur chaque mélange.

Nous avons déterminé le pourcentage allénique-acétylénique des borates ou des alcools obtenus. Les borates sont dosés en utilisant les signaux des protons alléniques et des protons du groupe $(O\text{-}CH_2)$ comme dans le cas des boronates ; quant aux alcools, on considère les protons alléniques et le proton fixé sur le carbone portant l'hydroxyle.

TABLEAU II

Dérivés carbonylés	Boronates		Alcools	Rdt %	Eb°/mm Hg
C_3H_7CHO	$CH_2=C=CH-B<$	16	$CH\equiv C-CH_2-CHOH-C_3H_7$	60	60/12
C_2H_5CHO	$C_3H_7-CH=C=CH-B<$	17	$CH\equiv C-\underset{C_3H_7}{CH}-CHOH-C_2H_5$	70	72/11
C_2H_5CHO	$\psi-C\equiv C-CH_2-B<$	18	$CH_2=C=\underset{\psi}{C}-CHOH-C_2H_5$	52	92/0,15
C_2H_5CHO	$\psi-C\equiv C-\underset{CH_3}{CH}-B<$	19	$CH_3-CH=C=\underset{\psi}{C}-CHOH-C_2H_5$	50	92/0,1
C_2H_5CHO	$C_2H_5-C\equiv C-CH_2-B<$ $CH_2=C=\underset{C_2H_5}{C}-B<$	20	$C_2H_5-C\equiv C-CH_2-CHOH-C_2H_5$ $CH_2=C=\underset{C_2H_5}{C}-CHOH-C_2H_5$	60	75/12
C_2H_5CHO	$C_3H_7-C\equiv C-CH_2-B<$ $CH_2=C=\underset{C_3H_7}{C}-B<$	21	$C_3H_7-C\equiv C-CH_2-CHOH-C_2H_5$ $CH_2=C=\underset{C_3H_7}{C}-CHOH-C_2H_5$	78	80-82/12
$CH_3-CH=CH-CHO$	$CH_2=C=CH-B<$	22	$CH\equiv C-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH=CH-CH_3$	30	63/12
$(CH_3)_3C-CHO$	$CH_2=C=CH-B<$	23	$CH\equiv C-CH_2-\underset{OH}{CH}-C(CH_3)_3$	50	87/66
C_6H_5-CHO	$CH_2=C=CH-B<$	24	$CH\equiv C-CH_2-\underset{OH}{CH}-C_6H_5$	72	117/12
CCl_3-CHO	$C_3H_7-CH=C=CH-B<$	25	$CH\equiv C-\underset{C_3H_7}{CH}-\underset{OH}{CH}-CCl_3$	72	58/0,02
$(CH_3)_2CH-CHO$	$C_3H_7-C\equiv C-CH_2-B<$	26	$C_3H_7-C\equiv C-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH(CH_3)_2$	90	90/12
	$CH_2=C=\underset{C_3H_7}{C}-B<$	27	$CH_2=C=\underset{C_3H_7}{C}-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH(CH_3)_2$		

Nos résultats sont groupés dans le tableau III.

TABLEAU III

% en forme allénique du boronate de départ		% en forme allénique du produit de la condensation		% attendu en forme allénique
$CH_2=C=C(C_2H_5)-B<$	31	$CH_2=C=C(C_2H_5)-CHOH-C_2H_5$	60	69
	84	$CH_2=C=C(C_2H_5)-CH(C_2H_5)O-B(OBu)_2$	11	16
$CH_2=C=C(C_3H_7)-B<$	46	$CH_2=C=C(C_3H_7)-CHOH-C_2H_5$	45	54
	75	$CH_2=C=C(C_3H_7)-CHOH-C_2H_5$	16	25
	40	$CH_2=C=C(C_3H_7)-CH(C_2H_5)O-B(OBu)_2$	60	60
	90	$CH_2=C=C(C_3H_7)-CH(C_2H_5)O-B(OBu)_2$	6	10
	0	$CH_2=C=C(C_3H_7)-CH(C_2H_5)O-B(OBu)_2$	97	100

Dans tous les cas nous observons, quelle que soit la composition du mélange initial, que le taux d'allénique obtenu correspond sensiblement à la proportion de boronate acétylénique de départ. Ainsi, chaque ester réagit pour son propre compte, l'isomère acétylénique conduisant au borate allénique et inversement. Avec les borates l'erreur est au plus égale à 5 %, (ce qui correspond à la précision de nos dosages) ; pour les alcools, la différence entre les pourcentages théoriques et expérimentaux est de l'ordre de 10 % ; ceci n'est pas anormal compte tenu de l'hydrolyse qui n'est pas quantitative et de la distillation.

Enfin, nous avons vérifié que l'effet stérique n'influençait pas nos résultats, l'aldéhyde isobutyrique, condensé avec le mélange d'hexadiène-1,2

yle-3 boronate de dibutyle, et de son isomère acétylénique, conduit également au mélange d'alcools acétylénique-allénique dans les proportions attendues.

DISCUSSION DES RESULTATS.

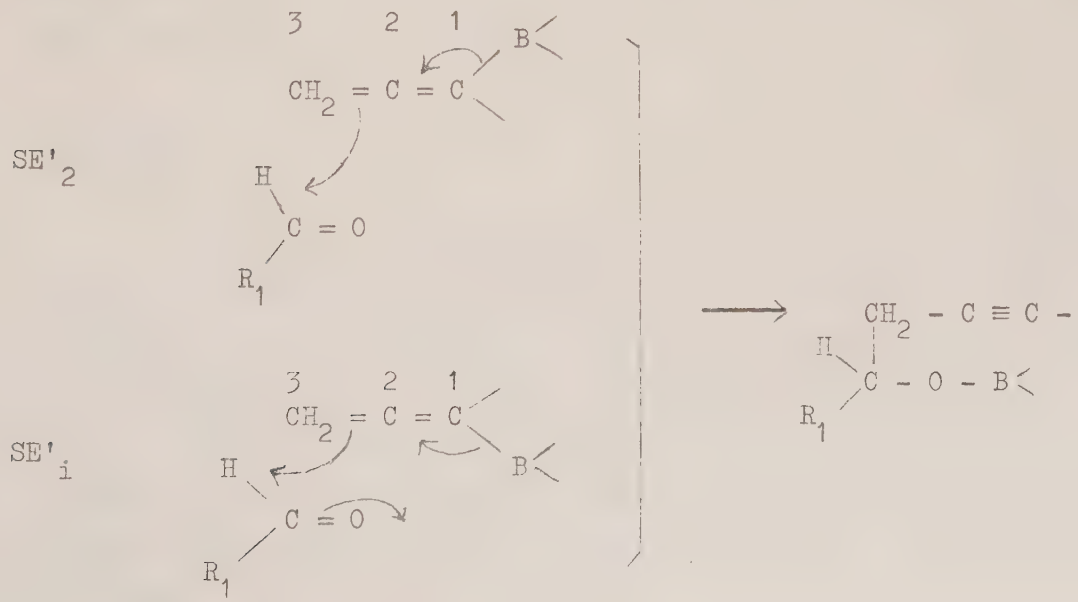
Cette série d'essais nous permet les remarques suivantes :

a) dans le cas du pentadiène-1,2 et de l'hexadiène-1,2 yle-3 boronate de dibutyle intervient un retournement complet de structure lors de l'addition d'aldéhydes. Ainsi quel que soit le boronate de départ nous obtenons toujours le borate ou l'alcool transposé.

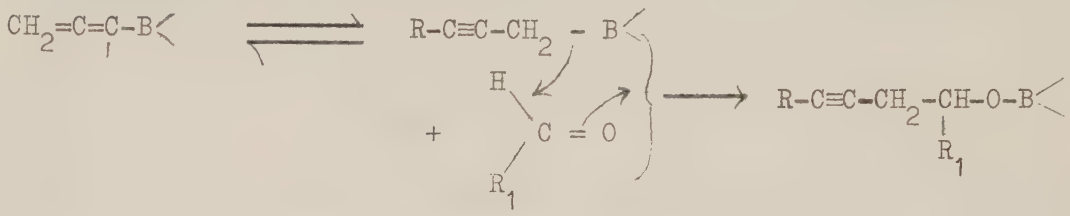
b) il n'y a pas d'isomérisation des produits formés en cours de réaction. La condensation est donc sous contrôle cinétique.

c) deux des trois hypothèses qui pourraient expliquer le retournement observé peuvent être rejetées. En effet, nous pouvons supposer trois processus réactionnels expliquant le passage de la forme allénique à la forme acétylénique, et vice et versa, au cours de la condensation étudiée.

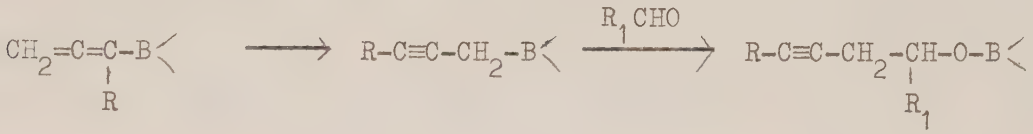
1°) Transposition au moment de l'addition du boronate sur le carbonyle, ce qui revient à admettre une attaque du carbonyle, sur le carbone 3, d'où un mécanisme SE'_2 ou SE'_i



2°) Intervention d'une forme acétylénique du boronate, décelable ou non selon son abondance, en équilibre avec le produit allénique. L'isomère acétylénique réagissant beaucoup plus vite, l'équilibre serait constamment déplacé en sa faveur, d'où un mécanisme SE_2.



3°) Enfin, au contact du dérivé carbonylé, isomérisation de l'ester allénique ou acétylénique et addition de ce dernier avec rétention totale comme dans le cas précédent.



Il est évident que les deux dernières hypothèses sont absolument incompatibles avec l'étude précédente, bien qu'elles aient été vérifiées, dans certains cas, lors de la condensation de dérivés stanniques avec le chloral (23, 24).

Nous pensons donc que l'addition d'aldéhyde sur les esters boroniques peut procéder par une réaction de substitution SE'_2 ou SE'_i qui rend bien compte des faits expérimentaux.

CONCLUSION.

Ce travail nous a permis de montrer que les esters boroniques allyliques, alléniques et propargyliques se condensent sur les aldéhydes suivant un schéma analogue à la réaction de Grignard : ils conduisent à des borates dissymétriques qui, par hydrolyse, libèrent les alcools attendus.

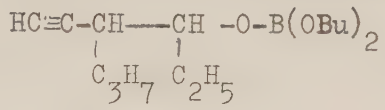
Nous démontrons que, dans nos conditions expérimentales, les esters de départ ne sont pas en équilibre avec leurs formes isomères et qu'il en est de même pour les borates obtenus. La réaction étudiée est donc sous contrôle cinétique.

Enfin, quelle que soit la structure du boronate, nous observons, dans tous les cas, une transposition totale.

CHAPITRE II - PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DES BORATES DISSYMETRIQUES.

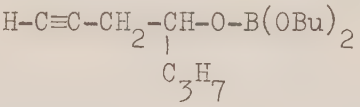
Préparation de l'hexyne-1 propyl-3 yle-4 borate de dibutyle 6



A 2,4 g (0,01 mole) d'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle en solution dans 2 cm^3 d'éther anhydre on ajoute sous azote 0,7 g (0,01 mole + 20 %) d'aldéhyde propylique. On vérifie par IR la disparition complète du boronate. On isole l'hexyne-1 propyl-3 yle-4 de dibutyle après élimination du solvant et du dérivé carbonylé en excès sous vide et sans chauffage.

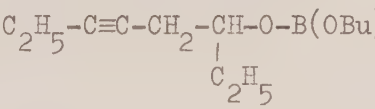
En appliquant le même mode opératoire nous avons obtenu les borates suivants :

a) l'heptyne-1 yle-4 borate de dibutyle 1

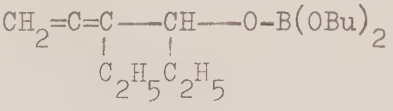


à partir de 2 g (0,01 mole) d'allényl-boronate de dibutyle.

b) l'octyne-5 yle-3 borate de dibutyle 2

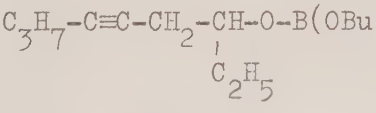


et son isomère l'hexadiène-1,2 éthyl-3 yle-4 borate de dibutyle 3

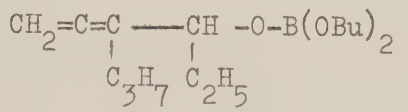


à partir de 2,3 g (0,01 mole) de pentadiène-1,2 yle-3 boronate de dibutyle.

c) le nonyne-5 yle-3 borate de dibutyle 4

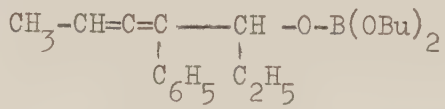


et son isomère l'hexadiène-1,2 propyl-3 yle-4 borate de dibutyle 5



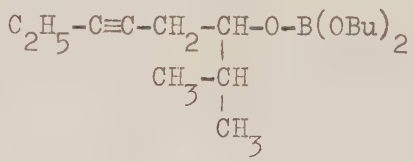
à partir de 2,4 g (0,01 mole) d'hexadiène-1,2 yle-3 boronate de dibutyle.

d) l'heptadiène-2,3 phényl-4 yle-5 borate de dibutyle 7

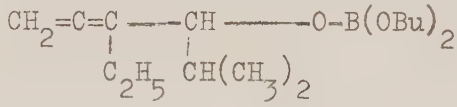


à partir de 2,8 g (0,01 mole) du phényl-1 butyne-1 yle-3 boronate de dibutyle.

e) l'octyne-5 méthyl-2 yle-3 borate de dibutyle 8



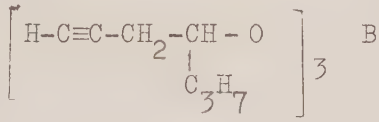
et son isomère l'hexadiène-1,2 éthyl-3 méthyl-5 yle-4 borate de dibutyle 9



à partir de 2,3 g (0,01 mole) de pentadiène-1,2 yle-3 boronate de dibutyle et d
0,8 g (0,01 mole + 15 %) de méthyle-2 propanal.

II - PREPARATION DES BORATES SYMETRIQUES.

1°) Préparation du borate de tri-heptyne-1 yle-4 10



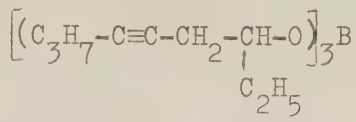
A 29,4 g (0,15 mole) d'allényl-boronate de dibutyle en solution dans 50 cc d'éther anhydre on additionne sous azote 11,3 g (0,15 mole + 5 %) d'aldéhyde butyrique. La température du mélange réactionnel s'élève jusqu'à 40°. Après distillation on isole 11 g de borate de tri-heptyne-1 yle-4.

$Eb_{0,5} = 121°$ Rdt = 77 %

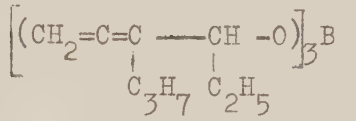
Analyse $C_{21}H_{33}O_3B$	Calc. % :	C	73,25	H 9,66
	Tr. :	C	73,41	H 9,79

Selon le même mode opératoire nous avons préparé les borates suivants :

a) le borate de tri-nonyne-5 yle-3 11



et son isomère le borate de tri-hexadiène-1,2 propyl-3 yle-4 12

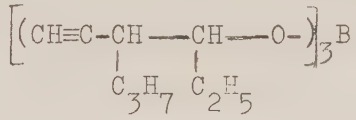


à partir de 12 g (0,05 mole) d'hexadiène-1,2 yle-3 boronate de dibutyle et 3,3 g (0,05 mole + 10 %) d'aldéhyde propylique.

$Eb_{0,1}$ = 144° Rdt = 55 %

Analyse $C_{27}H_{45}O_3B$	Calc. % :	C 75,76	H 10,60
	Tr. :	C 75,81	H 10,82

b) le borate de tri-hexyne-1 propyl-3 yle-4 13

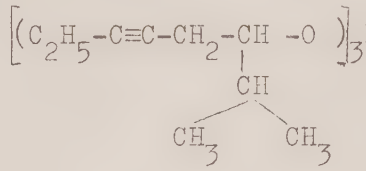


à partir de 10 g (0,04 mole) d'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle et de 2,5 g (0,04 mole + 10 %) d'aldéhyde propylique.

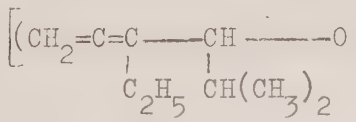
$Eb_{0,1}$ = 140° Rdt = 60 %

Analyse $C_{27}H_{45}O_3B$	Calc. % :	C 75,76	H 10,60
	Tr. :	C 75,28	H 10,68

c) le borate de tri-octyne-5 méthyl-2 yle-3 14



et son isomère le borate de tri-hexadiène-1,2 éthyl-3 méthyl-5 yle-4 15



à partir de 7,5 g (0,03 mole) de pentadiène-1,2 yle-3 boronate de dibutyle et d

2,5 g (0,03 mole + 20 %) de méthyl-2 propanal.

$Eb_{0,05}$ = 135° Rdt = 64 %

Analyse $C_{27}H_{45}O_3B$ Calc. % : C 75,76 H 10,60

Tr. : C 75,99 H 10,46

III - ETUDE SPECTROGRAPHIQUE.

a) Infra-rouge.

Dans le cas des borates dissymétriques ou symétriques la bande caractérisant ν_{as}(C=C=C) apparaît sur tous les spectres vers 1960 cm^{-1} alors que pour les boronates correspondants elle se situe vers 1945 cm^{-1}.

La vibration relative à la triple liaison n'apparaît pas, sauf dans le cas des composés acétyléniques vrais : ν(C≡C) = 2114 cm^{-1}.

Enfin la liaison B-O se manifeste comme nous l'avions déjà vu au chapitre précédent par une bande très intense dont la position est la même dans tous les composés : vers 1340 cm^{-1}.

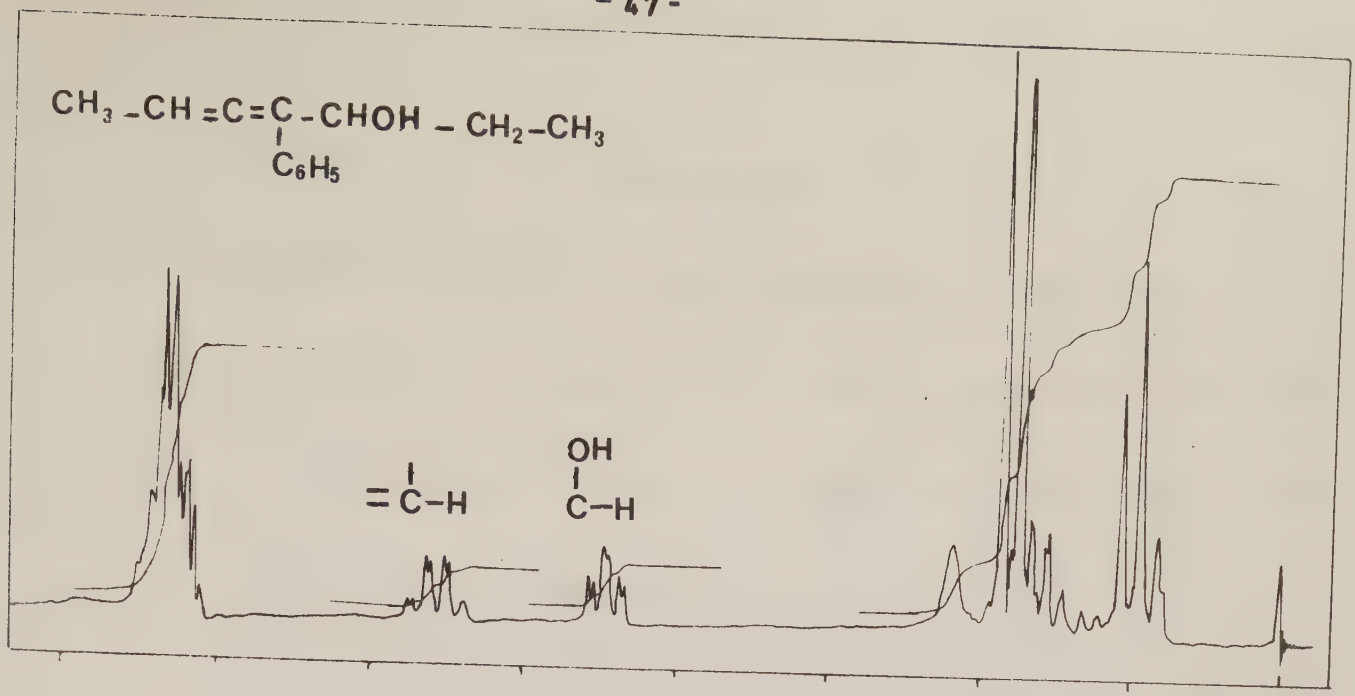
b) RMN.

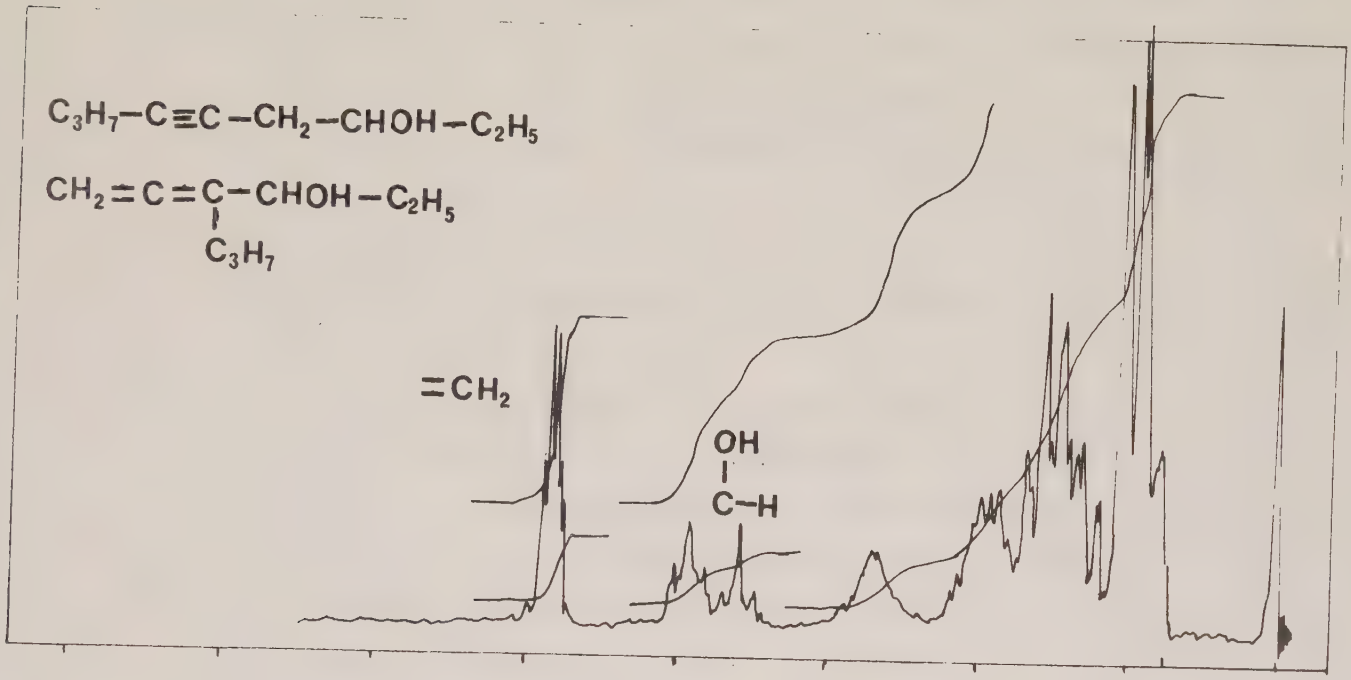
Nous avons déjà signalé le déplacement important des protons $O-CH_2$ des esters boroniques vers $3,9.10^{-6}$; nous retrouvons la même valeur de δ pour les borates. Les protons O-C-H sont également très déplacés vers les champs faibles et se présentent sous forme d'un massif étalé.

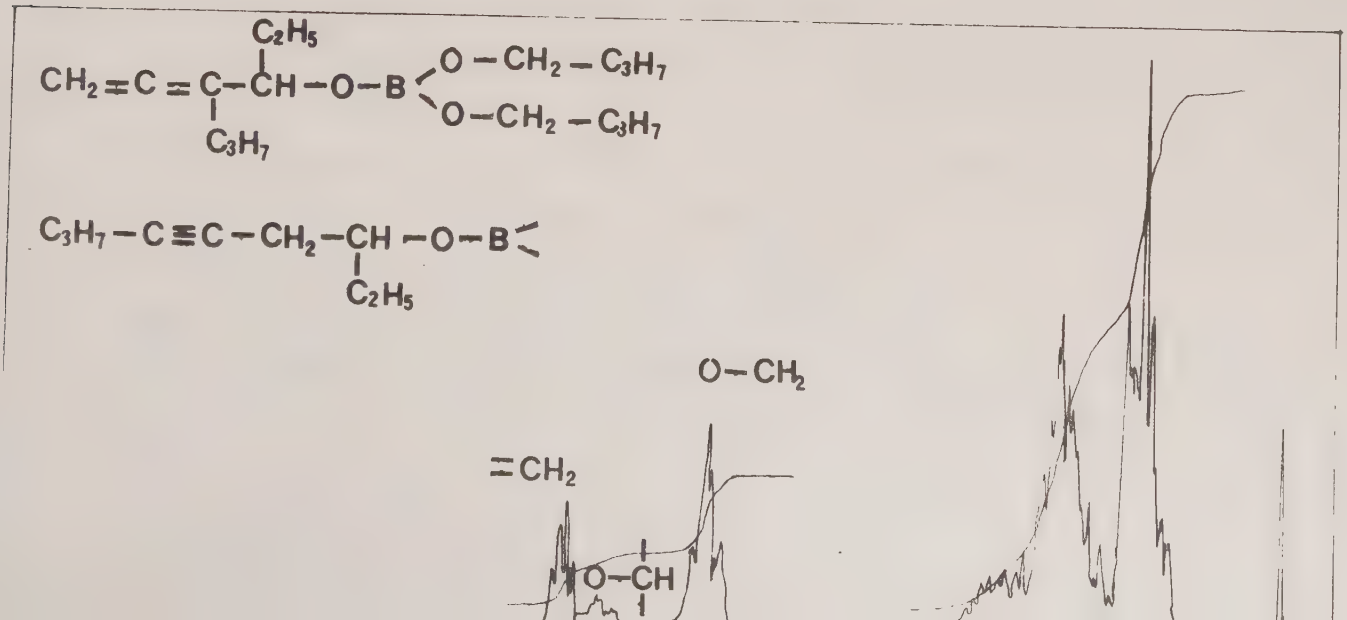
Les protons du système allénique (CH_2=C=C<) se manifestent vers $4,8.10^{-6}$ et ils n'interfèrent pas avec ceux des groupes $O-CH_2$-, et O-CH, ce qui permet ainsi un dosage.

IV - PREPARATION DES ALCOOLS.

Après condensation du dérivé carbonylé sur le boronate, suivant le mode opératoire précédemment décrit, on introduit le mélange réactionnel dans de l'éther et de la glace pilée, puis on ajoute la quantité théorique d'acide chlorhydrique. L'agitation est maintenue environ 6 heures. Après neutralisation et séchage sur K_2CO_3 la distillation fournit l'alcool.


CH3 -CH =C=C- CHOH - CH2-CH3
C6H5
=C-H
OH
C-H


C3H7-C≡C-CH2-CHOH-C2H5
CH2=C=C-CHOH-C2H5
C3H7
=CH2
OH
C-H


C2H5
CH2=C=C-CH-O-B
C3H7
O-CH2-C3H7
O-CH2-C3H7
C3H7-C≡C-CH2-CH-O-B
C2H5
O-CH2
=CH2
O-CH

BIBLIOGRAPHIE

1 - H. MEERWEIN, G. HINZ, H. MAJERT et H. SÖNKE, J. Prackt. Chem. 147 (1936), 226.

2 - B.M. MIKHAÏLOV, V.G. KISELEV, Yu. N. BUBNOV, Izvestia Akad. Nauk. SSSR (1965), 898.

3 - B.M. MIKHAÏLOV, Yu. N. BUBNOV, V.G. KISELEV, Zh. Obsch. Khim. 36 (1966), 62.

4 - W. FENZL et R. KOESTER, Angew. Chem. 20 (1971), 807.

5 - H. GILMAN, K.E. MARPLE, Rec. trav. Chim. 55 (1936), 76.

6 - B.M. MIKHAÏLOV, Yu. N. BUBNOV, Izvestia Akad. Nauk. SSSR (1964), 1874.

7 - B.M. MIKHAÏLOV, V.F. POZDNEV, Izvestia Akad. Nauk SSSR (1967), 1077.

8 - H.C. BROWN, M.M. ROGIC, M.W. RATHKE, A. SUZUKI, A. ARASE, H. MATSUMOTO, M. ITOH, J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967), 5708.
H.C. BROWN, M.M. ROGIC, M.W. RATHKE, G.W. KABALKA, J. Amer. Chem. Soc. 89 (1967), 5709.
Ibid 90 (1968) 4165 et 4166.

9 - B.M. MIKHAÏLOV, G.S.Ter-SARKISYAN, N.A. NIKOLAEVA, Izvestia Nauk SSSR (1968), 1655 ; ibid (1970) 876.

10 - H.C. BROWN, G.W. KABALKA, J. Amer. Chem. Soc. 92 (1970) 710, 712, 714.

11 - H.C. BROWN, Hydroboration W.A. BENJAMIN Inc. New-York N.Y. (1972).

12 - S. MEHROTRA et D. DEVAPRABHAKARA, J. Organometal. Chem. 51 (1973), 93.

13 - B.M. MIKHAÏLOV, G.S. Ter-SARKISYAN, Izvestia Akad. Nauk. SSSR (1966), 380.

14 - B.M. MIKHAÏLOV, G.S. Ter-SARKISYAN, N.A. NIKOLAEVA, Izvestia Akad. Nauk. SSSR (1968), 541 et 2516.

15 - G.S. Ter-SARKISYAN, N.A. NIKOLAEVA, V.G. KISELEV et B.M. MIKHAÏLOV, Zhurnal Obsch. Khim. 41 (1971), 152 ; ibid (1971), 1728.

16 - M.F. HAWTHORNE, M. REINTJES, J. Amer. Chem. Soc. 86 (1964), 951 ; ibid 87 (1965), 4585.

17 - G.W. KABALKA, J. Organometal. Chem. 33 C_{25} (1971).

18 - G.W. KABALKA, Tetrahedron 29 (1973), 1158.

19 - E. FAVRE, M. GAUDEMAR, C.R. 263 (1966), 1543.

20 - L.H. THOMAS, J. Chem. Soc. (1946), 823.

21 - J. BLAIS, J. SOULIE, P. CADIOT, C.R. 271 (1970), 59.

22 - E. FAVRE, M. GAUDEMAR, C.R. 272 (1971), 111.

23 - G. GUILLERM, Thèse, Paris 1971.

24 - M. LEQUAN, G. GUILLERM, J. Organometal. Chem. 54 (1973), 153.

CHAPITRE - III -

REACTIVITE DES ALLENYL- ET PROPARGYL-BORONATES AVEC LES CETONES ETUDE DES FACTEURS REACTIONNELS.

Nous avons montré dans le chapitre précédent que les aldéhydes s'additionnaient aux boronates pour conduire soit aux borates, soit aux alcools correspondants ; dans tous les cas étudiés nous avons observé une transposition totale. En était-il de même à partir des cétones ?

Plusieurs essais ont révélé la présence d'un borate allénique à côté du produit acétylénique normalement attendu. Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence des divers facteurs réactionnels sur les pourcentages des isomères alléniques et acétyléniques obtenus.

De plus il nous restait à déterminer la nature du composé allénique, ce dernier pouvant provenir d'une rétention de structure au niveau de l'ester de départ, d'un phénomène de prototropie, ou d'une transposition à partir du boronate propargylique supposé en équilibre avec son isomère au sein du milieu réactionnel.

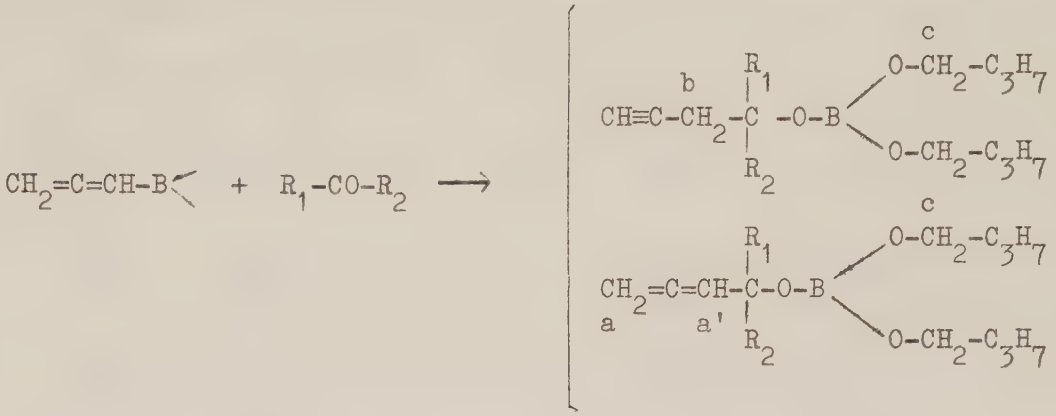
Notre travail a été mené à partir de l'allényl-boronate de dibutyle ; dans la plupart des exemples envisagés, nous nous sommes arrêtés au stade du borate dissymétrique, "résultat direct" de l'addition, non isolable dans la majorité des réactions analogues issues d'organométalliques classiques.

INFLUENCE DU DERIVE CARBONYLE.

a) Effet stérique.

Aldéhydes et cétones se différencient tant par leur réactivité que par les résultats obtenus. Quel que soit l'exemple considéré, les aldéhydes réagissent aisément et donnent uniquement le produit de transposition. Il n'en est pas de même avec les cétones. Dans la plupart des cas les condensations doivent être conduites en autoclave maintenu entre 150° et 200°, et seuls les réactifs les moins encombrés engendrent un borate acétylénique. A partir de la méthyl éthyl cétone nous observons un mélange de borates propargylique et allénique qui peut être dosé sur le spectre de RMN : les signaux

relatifs aux protons alléniques (H_a $H_{a'}$) d'une part, et aux protons en α de la triple liaison (H_b), d'autre part sont bien individualisés ; il serait également possible, comme dans le cas des aldéhydes, d'utiliser les groupes $O-CH_2$ (H_c), mais la présence éventuelle de traces de borate de butyle pourrait rendre les mesures moins précises.



Les résultats rassemblés dans les tableaux I et II appellent deux remarques :

1°) le passage au borate symétrique, ou à l'alcool, ne modifie que très peu le pourcentage allénique du borate dissymétrique préalablement obtenu ce qui nous a permis de nous arrêter au stade de ce borate dissymétrique dans la suite de notre travail. Notons que les divers taux d'alléniques obtenus pour les essais menés à partir de la diéthyl cétone sont dus à des conditions opératoires différentes (tableau II).

2°) le taux d'allénique croit avec l'encombrement au niveau du carbonyle. Ce phénomène a déjà été observé au cours de réactions analogues réalisées avec les organozincique (1).

b) Rapport $\frac{\text{cétone}}{\text{boronate}}$.

Les essais menés à partir de la diéthyl cétone et résumés dans le tableau III montrent que le pourcentage allénique-acétylénique varie légèrement en fonction de l'excès de cétone mis en oeuvre. Ainsi un excès de dérivé carbonylé favorise la formation du composé allénique. J. Benaïm avait déjà remarqué un fait analogue à propos de la synthèse de composés propargyliques et alléniques de l'arsenic (2), et récemment G. Guillerm et M. Lequan (3, 4) ont mis en évidencequ'un excès de chloral isomérisait les dérivés propargyliques et alléniques de l'étain avant la réaction d'addition. On peut évoquer un phénomène semblable dans le cas des boronates ; l'équilibre

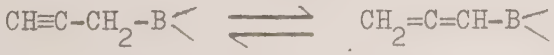
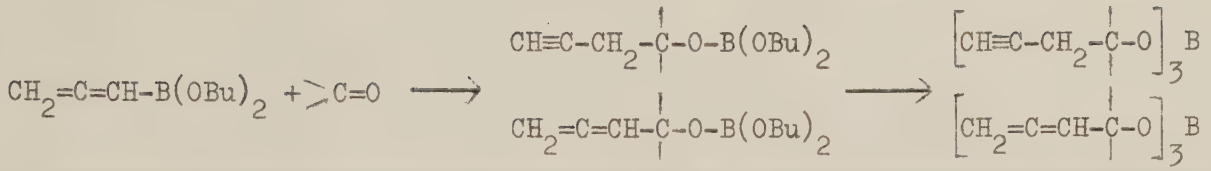


TABLEAU I



Dérivés carbonylés	Borates dissymétriques	% dans le mélange	Borates symétriques	% dans le mélange
$CH_3-CO-CH_3$	$H-C\equiv C-CH_2-C(CH_3)_2O-B<$ **1**	100		
$C_2H_5-CO-CH_3$	$H-C\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)(CH_3)O-B<$ **2**	78	$[H-C\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)(CH_3)O]_3B$ **3**	74
	$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)(CH_3)O-B<$	22	$[CH_2=C=CH-C(C_2H_5)(CH_3)O]_3B$	26
$(CH_3)_2CH-CO-CH_3$	$CH\equiv C-CH_2-C(CH_3)(CH(CH_3)_2)O-B<$ **4**	49	$[H-C\equiv C-CH_2-C(CH_3)(CH(CH_3)_2)O]_3B$ **5**	47
	$CH_2=C=CH-C(CH_3)(CH(CH_3)_2)O-B<$	51	$[CH_2=C=CH-C(CH_3)(CH(CH_3)_2)O]_3B$	53
$(CH_3)_3C-CO-CH_3$	$CH\equiv C-CH_2-C(CH_3)(C(CH_3)_3)O-B<$ **6**	40		
	$CH_2=C=CH-C(CH_3)(C(CH_3)_3)O-B<$	60		
$C_2H_5-CO-C_2H_5$	$CH\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2O-B<$ **7**	41	$[CH\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2O]_3B$ **8**	42
	$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2O-B<$	59	$[CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2O]_3B$	58

TABLEAU II

$CH_2=C=CH-B(OBu)_2 \xrightarrow[H_2O]{>C=O}$ { $CH\equiv C-CH_2-C(OH)<$; $CH_2=C=CH-C(OH)<$ }

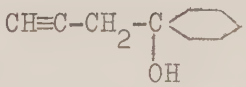
Dérivés carbonylés	Borates dissymétriques	% dans le mélange	Alcools	% dans le mélange
$C_2H_5-CO-C_2H_5$	$CH\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2O-B<$	41	$CH\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2$ (OH) 9	47
	$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2O-B<$	59	$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2$ (OH)	53
$C_2H_5-CO-C_2H_5$	$CH\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2O-B<$	82	$CH\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2$ (OH)	80
	$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2O-B<$	18	$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2$ (OH)	20
$C_2H_5-CO-C_2H_5$	$CH\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2O-B<$	60	$CH\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2$ (OH)	55
	$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2O-B<$	40	$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2$ (OH)	45
$C_6H_5-CO-CH_3$			$C_6H_5-C(CH_3)(OH)-CH_2-C\equiv C-H$ 10	100
			 11	100

TABLEAU III

$Et_2CO + CH_2=C=CH-B<$	
cétone / boronate	% allénique obtenu
1	47 %
1,5	57 %
2	59 %

serait déplacé par l'excès de cétone dans le sens de la formation de l'ester acétylénique, qui se condenserait avec transposition conduisant ainsi au borate allénique, d'où l'augmentation du pourcentage observé. Notons cependant que, dans notre cas, le chloral en excès s'additionne normalement et conduit au seul produit acétylénique ; d'ailleurs, pour obtenir un rendement convenable nous devons utiliser 2 moles de chloral pour 1 de boronate.

INFLUENCE DU TEMPS DE REACTION.

Les condensations avec les cétones étant beaucoup plus lentes que celles effectuées à partir des aldéhydes, il était licite de se demander si le temps réactionnel avait une influence sur le pourcentage d'allénique observé. Nous avons vérifié, en additionnant la diéthyl cétone sur l'allényl-boronate de dibutyle, que ce facteur n'influençait pas nos résultats : nous obtenons le même taux d'allénique en 2 h ou en 7 h. De plus le mélange de borates, isolé, dosé, puis remis à l'autoclave pendant 5 heures n'évolue pas.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

a) Essais menés en autoclave.

Ce facteur affecte profondément le pourcentage allénique-acétylénique du borate obtenu. Nos essais ont été menés à partir de la diéthyl cétone et de l'acétone et sont résumés dans le tableau III. Les expériences (1) (3) et (4) sont réalisées en introduisant l'ampoule scellée contenant les réactifs dans l'autoclave ; ce dernier est alors chauffé régulièrement et maintenu à la température indiquée. Dans l'essai (2) l'autoclave est préalablement chauffé à 250° ; les produits sont donc placés immédiatement dans les conditions de réaction.

TABLEAU IV

$CH_2=C=CH-B(OBu)_2$ + $>C=O$

	θ	% allénique obtenu		Temps de réaction
$C_2H_5COC_2H_5$	150°	63	(1)	2 h
	250°	32	(2)	0,25 h
CH_3COCH_3	150°	40	(3)	2 h
	200°	0	(4)	2 h

En outre, nous avons observé sur la trentaine d'essais concernant l'addition de la diéthyl cétone un certain nombre de variations sensibles du taux d'allénique que nous avons attribué aux différences de température au cours de la réaction dues en particulier à l'inertie de notre appareillage.

b) Essais menés sans autoclave.

L'addition des cétones à l'allényl-boronate de dibutyle peut être réalisée en dehors de l'autoclave, soit dans l'éther à 40°, soit en l'absence de solvant à 90° ou encore au sein de l'oxyde de phényle qui permet d'effectuer la condensation à 150°. L'examen du tableau IV révèle que plus la température est élevée plus la quantité d'isomère allénique augmente, alors que l'inverse est observé si on emploie l'autoclave. Ces résultats s'expliquent si on admet à nouveau l'existence de l'équilibre (1) postulé ci-dessus. Plus la température est élevée, plus l'équilibre serait en faveur de l'ester propargylique et plus on obtiendrait de borate allénique ; c'est bien ce que nous observons dans le cas des condensations menées à l'air libre. D'ailleurs P. Miginiac (5) a souligné l'importance de la température lors de l'équilibration d'alcoolates zinciques. En autoclave une élèvation de température accélère suffisamment la vitesse de la réaction pour qu'elle entre en compétition avec celle qui régit l'équilibre d'où une quantité moindre de borate allénique.

TABLEAU V

$Et_2CO + CH_2=C=CH-B<$

Conditions opératoires	% allénique dans le mélange de borates ou d'alcools
Dans l'éther à 40°, 96 h	28
Sans solvant à 95°, 26 h	49
Dans φ-O-φ à 150°, 5 h	72

INFLUENCE DU MILIEU.

L'étude de l'effet de solvant a été conduite à partir de la diéthyl cétone, cette dernière étant introduite en excès (40 %) dans l'allényl-boronate de dibutyle. Nos résultats sont groupés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

$CH_2=C=CH-B(OBu)_2 + \rangle C=O$ *

Solvants	$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2O-B\langle$	Temps de réaction
sans solvant	59 %	2 h
benzène	62 %	2 h
éther	63 %	2 h
méthylal	34 %	6 h
D.M.E.	37 %	2 h
T.H.F.	20 %	4 h
D.M.S.O.	0 %	2 h

* température de réaction : 200°.

1°) Fait inhabituel lors des réactions analogues opposant organométalliques classiques et dérivés carbonylés, le pourcentage acétylénique-allénique est ici profondément affecté par le solvant. En effet, les condensations menées à partir des zinciques, bien qu'elles soient les plus sensibles à l'influence du solvant, ne font apparaître au mieux que des différences de l'ordre de 15 %.

2°) Le taux d'allénique semble décroître avec la basicité du solvant, phénomène inverse de celui observé dans le cas des zinciques (1). D'autre part, les spectres IR ne montrent aucun abaissement de la vibration $\nu_{as}(C=C=C)$, qu'ils soient enregistrés à partir de boronate pur, ou que ce dernier soit en solution dans les divers solvants étudiés.

Ceci ne doit pas surprendre. En effet, dans le cas des esters boroniques, il existe une assistance nucléophile importante apportée par les oxygènes des deux groupements butoxy ainsi que par la liaison allénique en α du bore. Ces deux contributions sont, l'une visible en R.M.N. (déplacement chimique des protons du groupe OCH_2) et l'autre visible en IR (abaissement sensible de la vibration $\nu_{as}(C=C=C)$ boronate par rapport à la vibration $\nu_{as}(C=C=C)$ borate (6, 7)).

Parmi les différents solvants étudiés, nous nous sommes plus particulièrement attachés au DMSO et nous avons cherché à différencier son action aussi bien sur le boronate de départ que sur les produits de la condensation.

Par hydrolyse du borate nous n'obtenons que l'alcool acétylénique avec un rendement convenable :

$$CH_2=C=CH-B(OBu)_2 \xrightarrow{(Et)_2C=O} CH\equiv C-CH_2-C(Et)_2-O-B(OBu)_2$$

$$\xrightarrow{H_2O} CH\equiv C-CH_2-C(OH)(Et)_2 + B(OH)_3 + 2\ BuOH$$

Compte tenu du fait que l'hydrolyse est lente et incomplète, et que l'alcool butylique se sépare mal de l'alcool acétylénique, nous pouvons éliminer l'hypothèse d'une perte éventuelle du borate allénique.

Le DMSO n'isomérise pas l'allényl-boronate de dibutyle, car ces deux composés placés dans les conditions de nos essais, sont récupérés inaltérés.

Le DMSO n'isomérise pas, non plus, le borate allénique $CH_2=C=CH-C(Et)_2-O-B(OBu)_2$ car, toujours dans les conditions de nos essais, ce dernier n'évolue pas en présence de ce solvant rajouté à postériori. Si le chauffage est prolongé on observe une dismutation, avec formation de borate de butyle et de borate allénique qui polymérise.

Le fait que seul le produit propargylique soit obtenu en présence de DMSO milite en faveur de l'équilibration des formes allénique et acétylénique de l'ester de départ. L'équilibre

$$CH\equiv C-CH_2-B< \quad \underset{\leftarrow}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \quad CH_2=C=CH-B<$$

serait entièrement déplacé dans le sens 1, le boronate allénique réagissant alors par transposition conduirait au seul borate acétylénique. Remarquons que le DMSO isomérise totalement les composés propargyliques de l'étain en alléniques et de plus les auteurs ont remarqué que cette transformation est favorisée par une forte constante diélectrique (3, 8), ce qui peut expliquer dans le cas du bore, que les autres solvants envisagés à constante diélectri-

que plus faible influent moins sur l'équilibre considéré, d'où la présence plus ou moins grande de borate allénique observée. Notons cependant, que si par trois fois, nous avons évoqué l'existence d'un tel équilibre pour interpréter nos résultats expérimentaux, en aucun cas, nous n'avons pu mettre en évidence la forme propargylique de l'ester de départ. En effet, l'ester allénique mis à l'autoclave dans les conditions de nos essais ne donne aucune trace de son isomère propargylique. En outre, on aurait pu penser que des cétones encombrées, telles la diisopropyl cétone ou la pivalone, qui ne se condensent pas, pouvaient isomériser l'ester ; or l'allényl-boronate de dibutyle, chauffé à 200° pendant plusieurs heures en présence d'un de ces réactifs, n'évolue pas.

Signalons enfin que les borates formés ne sont pas en équilibre entre eux : des mélanges différents de borates acétylénique et allénique ne se modifient pas en présence d'un excès de cétone ou de boronate.

NATURE ET ORIGINE DU BORATE ALLENIQUE.

Trois hypothèses peuvent expliquer l'obtention du borate allénique :

1°) une prototropie affectant le borate acétylénique préalablement formé

$$CH{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}\underset{|}{C}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2 \longrightarrow CH_2{=}C{=}CH\text{-}\underset{|}{C}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2$$

2°) une rétention de structure au niveau du boronate

$$CH_2{=}C{=}CH\text{-}B(OBu)_2 \xrightarrow{>C=O} CH_2{=}C{=}CH\text{-}\underset{|}{C}\text{-}O\text{-}B(OBu)_2$$

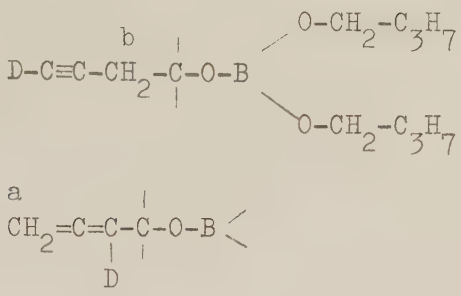
3°) une transposition sur la forme propargylique du boronate ce qui suppose l'existence de l'équilibre

$$CH_2{=}C{=}CH\text{-}B(OBu)_2 \rightleftharpoons CH{\equiv}C\text{-}CH_2\text{-}B(OBu)_2 \qquad (1)$$

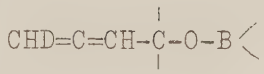
Pour éliminer le phénomène de prototropie nous avons opposé la diéthyl cétone à l'allényl-boronate deutérié dont la structure a été déterminée au premier chapitre :

$$CH_2{=}C{=}\underset{|}{\underset{D}{C}}\text{-}B(OC_4H_9)_2$$

La condensation conduit au mélange de borates



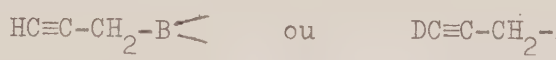
à l'exclusion de



qui se déduirait du composé A par prototropie.

La structure de ces composés a été établie par RMN. Les spectres montrent deux singulets l'un vers $4{,}7.10^{-6}$, attribuable aux protons alléniques (H_a), l'autre vers $2{,}45.10^{-6}$ relatif aux protons (H_b). Le massif $O-CH_2$ n'est évidemment pas affecté et, d'autre part, aucun couplage avec le deutérium n'a pu être mis en évidence. Notons que la présence de deutérium ne modifie en rien les pourcentages acétylénique-allénique obtenus, et que l'absence de prototropie est en accord avec la non-équilibration des borates formés.

Mais cet essai ne nous permet pas de trancher entre les deux dernières hypothèses qui conduisent toutes deux au mélange de borates A et B. Ainsi, bien que nous n'ayons jamais pu mettre en évidence l'isomère acétylénique :



nous ne pouvons exclure, lors de la condensation de cétones, l'existence de l'équilibre (1)

Un tel équilibre a été démontré par Roberts pour les magnésiens allyliques (9, 11), par Lequan pour les dérivés alléniques de l'étain (3, 4) et est admis généralement pour les magnésiens propargyliques (2, 12). En outre, nous avons vu que certains de nos résultats expérimentaux, (tels que l'influence du rapport cétone/boronate, de la température, du DMSO, sur le taux allénique/acétylénique obtenu) pouvaient s'interpréter à la lumière de cette hypothèse. D'autre part, rappelons que le fait qu'un tel équilibre n'intervienne pas dans le cas des aldéhydes, ne constitue pas une preuve suf-

fisante à le négliger en ce qui concerne les cétones. En effet, nous avons vu que les réactions avec les aldéhydes sont très rapides ; la vitesse de condensation est vraisemblablement plus élevée que la vitesse d'équilibration des boronates, ce qui interdit de voir ce dernier phénomène. Pour les dérivés carbonylés moins réactifs il y a compétition entre la condensation et l'équilibration des esters de départ. A l'appui de cette argumentation, nous avons déjà signalé que lorsque la réaction est faite en 15 minutes à l'autoclave la quantité de borate allénique obtenu est moindre. De plus Guillerm et Lequan ont établi que la vitesse d'isomérisation des dérivés stanniques est lente.

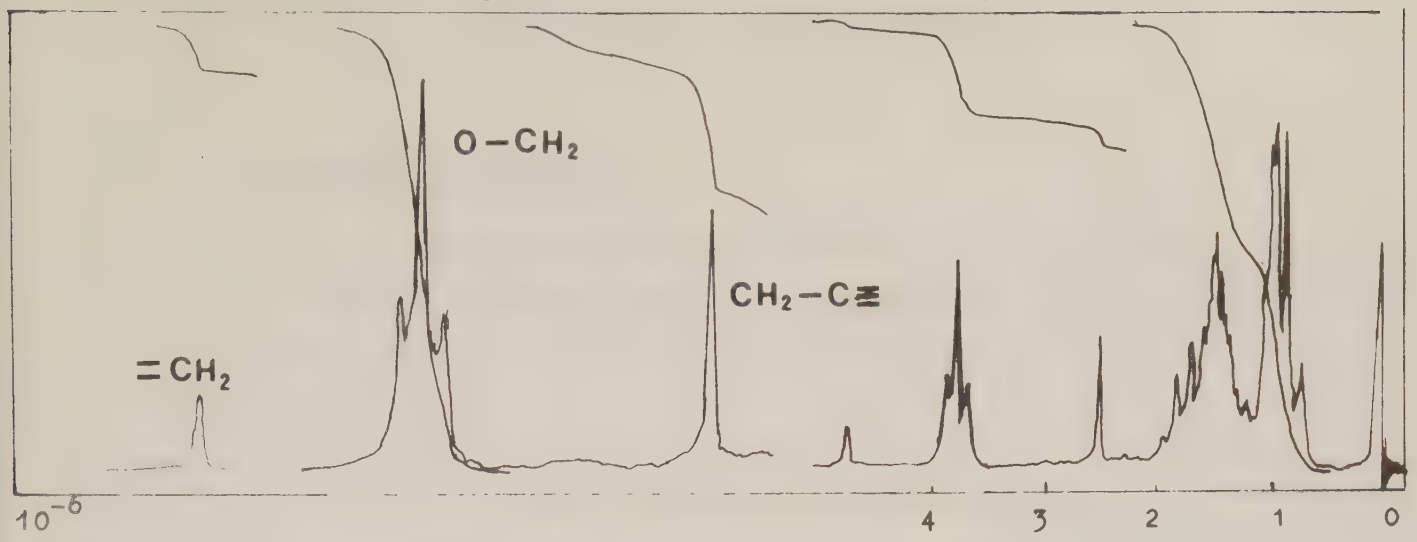
Ainsi pour expliquer la formation du produit allénique à côté du composé acétylénique, nous ne pouvons choisir, malgré les arguments développés ci-dessus, entre une rétention de structure au niveau du métallique, et une transposition du boronate propargylique préalablement formé. Cependant, l'existence de l'équilibre (1) aurait l'avantage d'expliquer l'ensemble des réactions de condensations étudiées en faisant intervenir le même mécanisme quel que soit le dérivé carbonylé envisagé, alors que la rétention de structure suppose, pour les seules cétones, une dualité entre les processus réactionnels SE_2 et SE'_2 (ou SE'_i).

CONCLUSION.

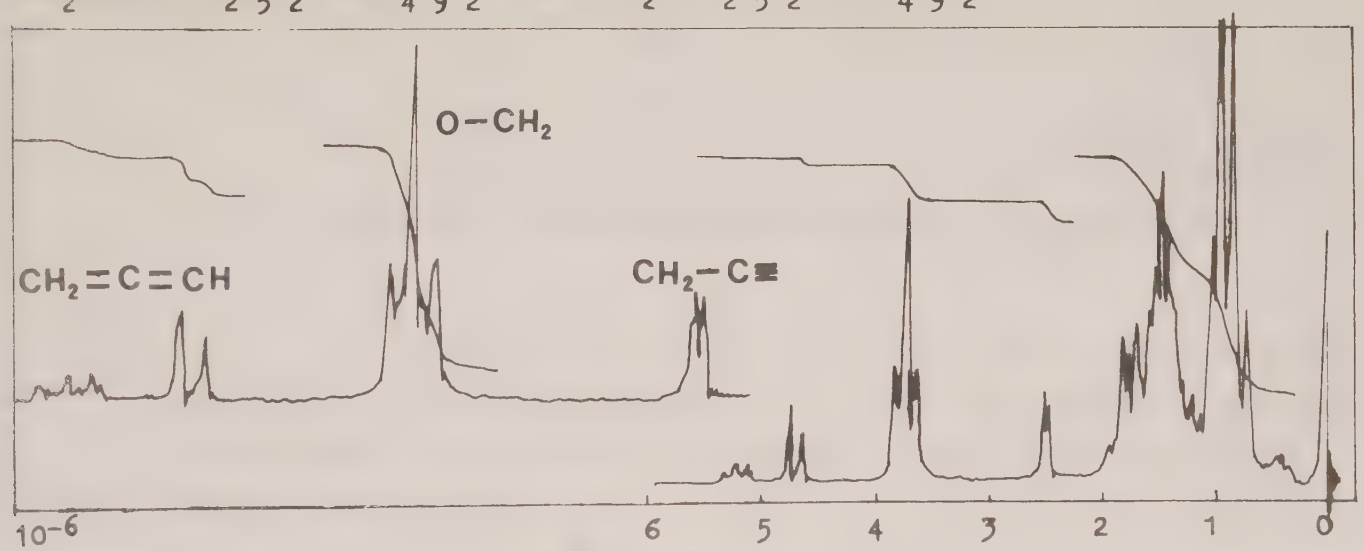
Il ressort de cette étude que les cétones, comme les aldéhydes, se condensent aux boronates pour conduire aux borates, et aux alcools correspondants après hydrolyse. A côté du produit acétylénique attendu on observe une certaine quantité du composé allénique. Nous mettons en évidence que le taux d'allénique obtenu est fonction, de l'encombrement stérique au niveau du carbonyle, de l'excès de cétone mis en oeuvre, de la température et du solvant utilisé. Nous montrons qu'il n'y a pas équilibration des borates formés, ni au cours de la réaction, ni à postériori.

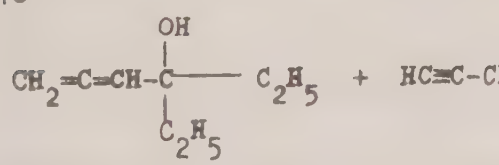
Il ne nous a pas été possible, pour expliquer la présence du dérivé allénique, de choisir entre une rétention de la structure de l'ester de départ, ou une transposition à partir du boronate propargylique supposé en équilibre avec son isomère allénique ; en revanche, nous avons pu exclure l'évolution des borates par prototropie.

$CH_2=C=CD-C(C_2H_5)_2O-B(OC_4H_9)_2$ + $DC\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2O-B(OC_4H_9)_2$

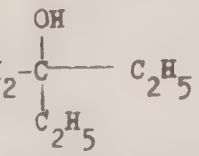


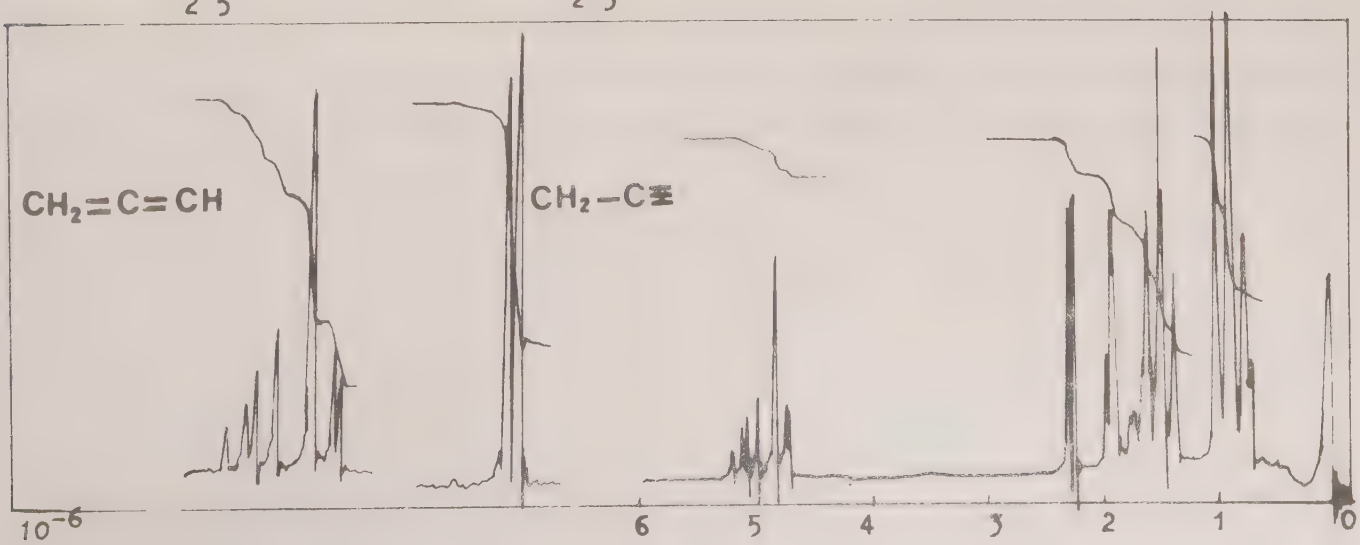
$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2O-B(OC_4H_9)_2$ + $HC\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2O-B(OC_4H_9)_2$





+

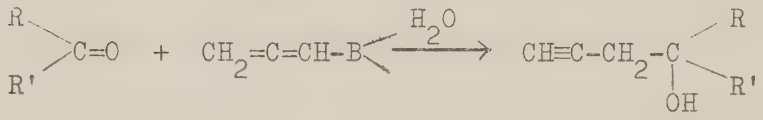




CHAPITRE III - PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION DES ALCOOLS.

Les préparations sont réalisées selon les méthodes décrites dans le chapitre précédent ; elles sont effectuées à partir de 0,08 mole de boronate.



R	R'	Eb°/mm	Rdt	Conditions expérimentales
		46/0,05	68	12 h à 40° dans
CH_3	C_6H_5	63/0,05	44	95 h l'éther
C_2H_5	C_2H_5	60/12	60	2 h à l'autoclave en présence de DMSO à 150°

Si la condensation de la diéthyl cétone sur l'allényl-boronate de dibutyle est réalisée à l'autoclave à 150° (2 h) en l'absence de solvant on obtient après hydrolyse un mélange d'alcools acétylénique et allénique :

47 % $CH\equiv C-CH_2-C(OH)(C_2H_5)_2$

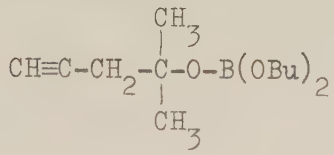
Rdt 60 % Eb 60°/12

53 % $CH_2=C=CH-C(OH)(C_2H_5)_2$

Ces mêmes alcools sont obtenus lorsque la réaction est menée dans l'éther à 40° pendant 96 heures ; on obtient alors 80 % d'acétylénique et 20 % d'allénique.

PREPARATION DES BORATES.

1°) Préparation du pentyne-4 méthyl-2 yle-2 borate de dibutyle



a) dans l'autoclave

Dans une ampoule on introduit sous azote 13 g (0,065 mole) d'allényl-boronate de dibutyle et 4,2 g (0,065 mole + 10 %) d'acétone. L'ampoule est scellée et soumise à une température de 200° pendant 2 heures dans un autoclave. Après refroidissement on vérifie par IR que la condensation est achevée. L'élimination de l'acétone en excès conduit à un borate dissymétrique.

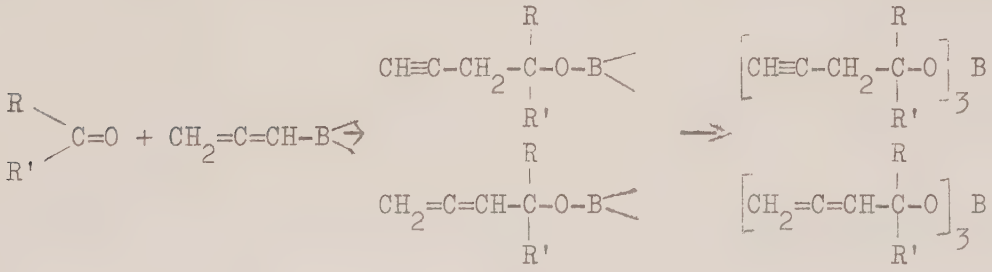
Il n'est pas possible d'isoler le borate symétrique son point d'ébullition étant trop proche de celui du borate de butyle.

b) dans un solvant.

A 10 g (0,05 mole) d'allényl boronate de dibutyle en solution dans 30 cm^3 de T.H.F. on introduit rapidement 3,5 g (0,05 mole + 20 %) d'acétone. Aucun effet thermique n'est observé. On maintient le mélange réactionnel à 40° pendant 52 heures. Le spectre IR indique une condensation totale. L'élimination du solvant et du dérivé carbonylé en excès nous conduit comme précédemment à un borate dissymétrique.

2°) Préparation des borates symétriques.

Elles sont réalisées dans l'autoclave à 200° sans solvant.



R	R'	Eb°/mm	Temps réactionnel
CH_3	C_2H_5	85/0,1	7 h
CH_3	$(CH_3)_2CH$	102/0,1	7 h
C_2H_5	C_2H_5	98/0,1	7 h

INFLUENCE DU SOLVANT.

L'influence du solvant a été étudiée à l'autoclave ; les essais sont effectués à partir de 0,03 mole de boronate. Le solvant et l'excès de dérivé carbonylé sont éliminés sous vide ; on isole le mélange de boratæs dissymétriques acétylénique et allénique :

$$CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2O-B<$$
$$CH\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2O-B<$$

Dans le cas où le solvant est l'oxyde de phényle la condensation est réalisée sous pression atmosphérique. On isole par distillation le mélange de borates symétriques acétylénique et allénique :

$$\left[CH_2=C=CH-C(C_2H_5)_2O\right]_3B$$
$$\left[CH\equiv C-CH_2-C(C_2H_5)_2O\right]_3B$$

Eb 98°/0,1 mm

NON EQUILIBRATION DES BORATES ACETYLENIQUES ET ALLENIQUES.

Nos essais ont été conduit à partir de la diéthyl cétone. Rappelons que lorsque la condensation est effectuée à 150° pendant 2 heures à l'autoclave nous obtenons un mélange de borates contenant 60 % d'allénique. Pour vérifier la non équilibration de ces borates nous avons mis des échantillons contenant des rapports acétylénique/allénique différents de 60 %, en présence soit de cétone, soit de boronate, dans les conditions expérimentales signalées ci-dessus. Les dosages effectués sur chacun de ces échantillons, avant et après chauffage, ne montrent aucune variation sensible. S'il y avait équilibration dans nos conditions expérimentales, nous aurions dû retrouver un pourcentage voisin de 60 %.

	% de borate allénique dans les mélanges	
	avant chauffage	après chauffage
mélange I + boronate	42 *	37 *
mélange II + Et_2CO	40	39
mélange III + Et_2CO	24	22

* % allénique global (boronate + borate) ; % borate allénique du mélange I 37 %.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J.-L. MOREAU, M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. Fr. (1970), 2175.

2 - J. BENAÏM, C.R. Acad. Sc. Série C, 262, (1966), 937.

3 - G. GUILLERM, Thèse Paris 1971.

4 - M. LEQUAN, G. GUILLERM, J. Organometal. chem. 54 (1973), 153.

5 - P. MIGINIAC, Bull. Soc. Chim. (1970), 1077.

6 - E. FAVRE, M. GAUDEMAR, Bull. Soc. Chim. (1968), 3724.

7 - E. FAVRE, M. GAUDEMAR, J. Organometal. chem. 76 (1974), 305.

8 - G. GUILLERM, F. MEGANEM, M. LEQUAN, K.R. BROWER, J. Organometal. chem. 67 (1974), 43.

9 - J.E. NORLANDERS, J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. 81 (1969), 1769.

10 - J.E. NORLANDERS, W.G. YOUNG, J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. 83 (1961), 1194.

11 - G.M. WHITESIDES, J.E. NORLANDERS, J.D. ROBERTS, J. Amer. Chem. Soc. 84 (1962), 2010.

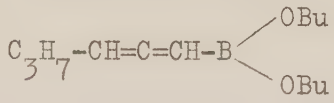
12 - J.-L. MOREAU, Thèse Paris 1973.

CHAPITRE - IV -

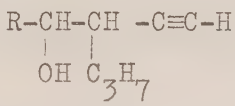
STEREOCHIMIE DE LA CONDENSATION DES ALDEHYDES SUR LES ALLENYL-BORONATES DE DIBUTYLE.

La stéréochimie des condensations des dérivés carbonylés, tant sur les boranes que sur les boronates, n'avait pas encore été abordée.

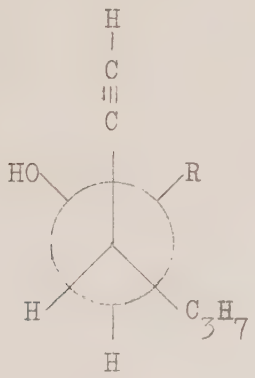
L'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle :



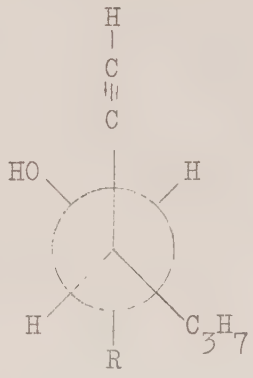
nous a semblé être un matériau de choix pour l'étude de ce problème : il est obtenu exempt de son isomère acétylénique, à la précision près de nos méthodes d'investigation. D'autre part, il réagit avec les aldéhydes engendrant uniquement l'alcool transposé : nous obtenons exclusivement, après hydrolyse, l'alcool :



qui est susceptible d'exister sous 2 formes diastéréoisomères érythro et thréo ; il est admis de représenter celles-ci par les projections de Newman suivantes :



Erythro



Thréo

Trois questions se posent :

- La réaction envisagée est-elle stéréosélective ?
- Peut-on attribuer les configurations érythro-thréo aux composés obtenus ?
- Quelles sont les conséquences de cette étude au niveau de l'état de transition ?

STEREOSELECTIVITE DE LA REACTION.

L'examen des spectres de RMN montre l'existence, en quantités différentes, de deux alcools isomères dans chaque cas étudié, et nous permet de classer ces composés en deux groupes A et B. Nos résultats condensés dans le tableau I appellent trois remarques :

a) la stéréosélectivité s'accroît en même temps que l'encombrement du groupe R ;

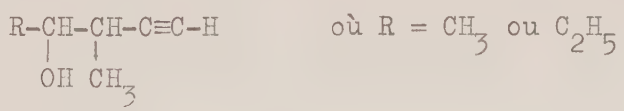
b) nous observons une stéréosélectivité assez marquée avec le benzaldéhyde alors que ce n'est pas le cas pour la réaction de Grignard avec les aldéhydes aromatiques (1) ;

c) en série aliphatique ce sont les alcools du groupe A qui prédominent dans le mélange obtenu, alors que l'inverse est observé lors de la condensation avec l'aldéhyde benzoïque.

ATTRIBUTION DES CONFIGURATIONS.

L'attribution de configuration aux couples de diastéréoisomères peut se faire soit par une corrélation chimique, soit par une étude comparée des constantes physiques fournies en général par la chromatographie et la spectrographie IR et de RMN. Nous avons employé cette dernière méthode qui a déjà été utilisée dans le cas d'alcools allyliques (2) et d'hydroxyesters (3).

La configuration érythro-thréo des alcools de formule :



où R = CH_3 ou C_2H_5

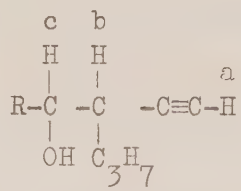
est connue. En comparant les données de chromatographie en phase gazeuse et de spectrographie de RMN de ces composés de configuration connue, aux données caractérisant les alcools issus de la condensation étudiée ici, nous attribuons les configurations thréo et érythro respectivement aux alcools A et B. Cette

attribution est contrôlée par une étude infrarouge s'appuyant sur une analyse des équilibres conformationnels.

TABLEAU I : $C_3H_7-CH=C=CH-B\langle$ + RCHO $\xrightarrow{H_2O}$ R-CH(OH)-CH(C_3H_7)C≡C-H

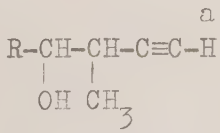
R	R-CH(OH)-CH(C_3H_7)-C≡C-H		Rdt %	Eb°/mm
	% A	% B		
CH_3	76	24	65	64/12
C_2H_5	87	13	70	72/12
$(CH_3)_2CH$	91	9	78	70/12
C_6H_5	35	65	79	82/0,01
CCl_3	90	10	72	58/0,02

a) Etude RMN.



Les spectres de RMN de chaque isomère sont suffisamment différents pour permettre à la fois un dosage et une attribution de configuration. En effet, d'une part sur le spectre du mélange le proton H_a se manifeste sous forme de deux doublets attribuables aux deux isomères en présence, et d'autre part, à partir des spectres des isomères purs, nous notons que les signaux du proton H_c présentent des δ légèrement différents. Nous nous appuyons uniquement sur les déplacements chimiques et nous ne pouvons faire intervenir les couplages, les constantes étant identiques ou trop voisines.

Nos composés se classent en deux groupes en fonction des valeurs du déplacement chimique du proton H_a : dans tous les alcools A le proton H_a résonne à champ plus faible que son analogue dans la série B (tableau II). Il en est de même pour les alcools :

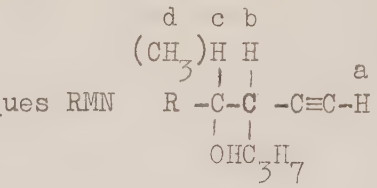


avec R = CH_3 ou C_2H_5

dont la configuration a été établie par voie chimique, et c'est le composé thréo qui présente pour ce proton H_a le plus fort déplacement chimique (1).

R	ERYTHRO (B)					THREO (A)				
	a	c	J_{ab}			a	c	J_{ab}		
CH_3	119,4	219,5	2,4	δ_d 74,3	J_{dc} 6,2	121,8	218,6	2,4	δ_d 73,2	J_{dc} 6,2
C_2H_5	118,9	204,2	2,4			123,7	202,9	2,4		
$(CH_3)_2CH$	119,4	199,4	2,4			121,4	182	2,4		
C_6H_5	114,8	274	2,4		J_{cb} 6,2	121,3	268,7	2,4		J_{cb} 6,2
CCl_3	128,9	231	2,4			142	231	2,4		

TABLEAU II : Caractéristiques RMN



Ceci milite en faveur de la corrélation suivante :

- le groupe A correspond aux alcools thréo
- le groupe B correspond aux alcools érythro.

Si on considère le déplacement chimique du proton H_c, les variations des δ sont plus faibles mais devraient être cependant plus significatives, ce proton étant porté par un des carbones asymétriques. Là encore, on classe les composés en deux familles : le proton H_c de tous les composés A résonne à champ plus fort que le proton H_c des composés B ; ainsi les isomères thréo présentent, dans ce cas, un déplacement chimique plus faible que les composés érythro. J. Canceill et Coll. font la même remarque à propos du déplacement chimique d'un proton fixé sur un centre asymétrique hydroxylé dans une série d'hydroxyesters (3).

Nous avons ensuite vérifié que l'étude par chromatographie et par spectrographie IR conduisait aux mêmes conclusions.

b) Etude par C.P.V.

Les produits de la réaction étudiée sont séparables par C.P.V. ce qui permet, là encore, un dosage et une attribution de configuration. Les alcools R-CHOH-CH(CH_3)-C≡CH ont été également séparés par la même méthode et dans les mêmes conditions, et c'est le composé thréo qui présente le temps de rétention le plus court (1). Dans notre cas c'est le groupe A qui est élué en premier nous retrouvons, donc, que ce groupe A correspond aux alcools thréo. Bien entendu les dosages effectués donnent les mêmes valeurs que celles déduites des spectres de RMN. De plus, nous avons pu ainsi isoler les isomères érythro et thréo purs.

c) Etude IR.

1°) Existence d'une chélation.

L'existence d'une chélation entre le proton d'un groupe hydroxyle et un système π constitué soit par un noyau aromatique, soit par une liaison éthylénique ou acétylénique, a été mise en évidence par de nombreux auteurs (2, 4 à 8). Nous avons vérifié que les alcools étudiés dans ce chapitre présentent également cette chélation qui est facilement mise en évidence par la spectrographie infrarouge d'échantillons en solution très diluée (de l'ordre de 10^{-2} mole l^{-1}). En effet, les spectres de chaque isomère présentent deux bandes l'une vers 3640 cm^{-1} l'autre située vers 3590 cm^{-1} qui peuvent être attribuées respectivement aux vibrations OH libre et OH chélaté (tableau III). Une étude conformationnelle et les données IR vont nous permettre d'attribuer les configurations érythro-thréo aux composés obtenus.

2°) Etude conformationnelle.

Considérons les six conformations décalées correspondantes aux isomères érythro et thréo et déterminons les plus probables pour chaque isomère, en nous basant à la fois sur les contraintes stériques et l'existence, possible ou non, de la liaison hydrogène envisagée ci-dessus (fig. 1).

Les configurations a et b d'une part et d et e d'autre part, sont favorables à l'établissement d'une chélation entre l'hydroxyle et le système π du système acétylénique, les formes c et f rendent cette chélation difficile.

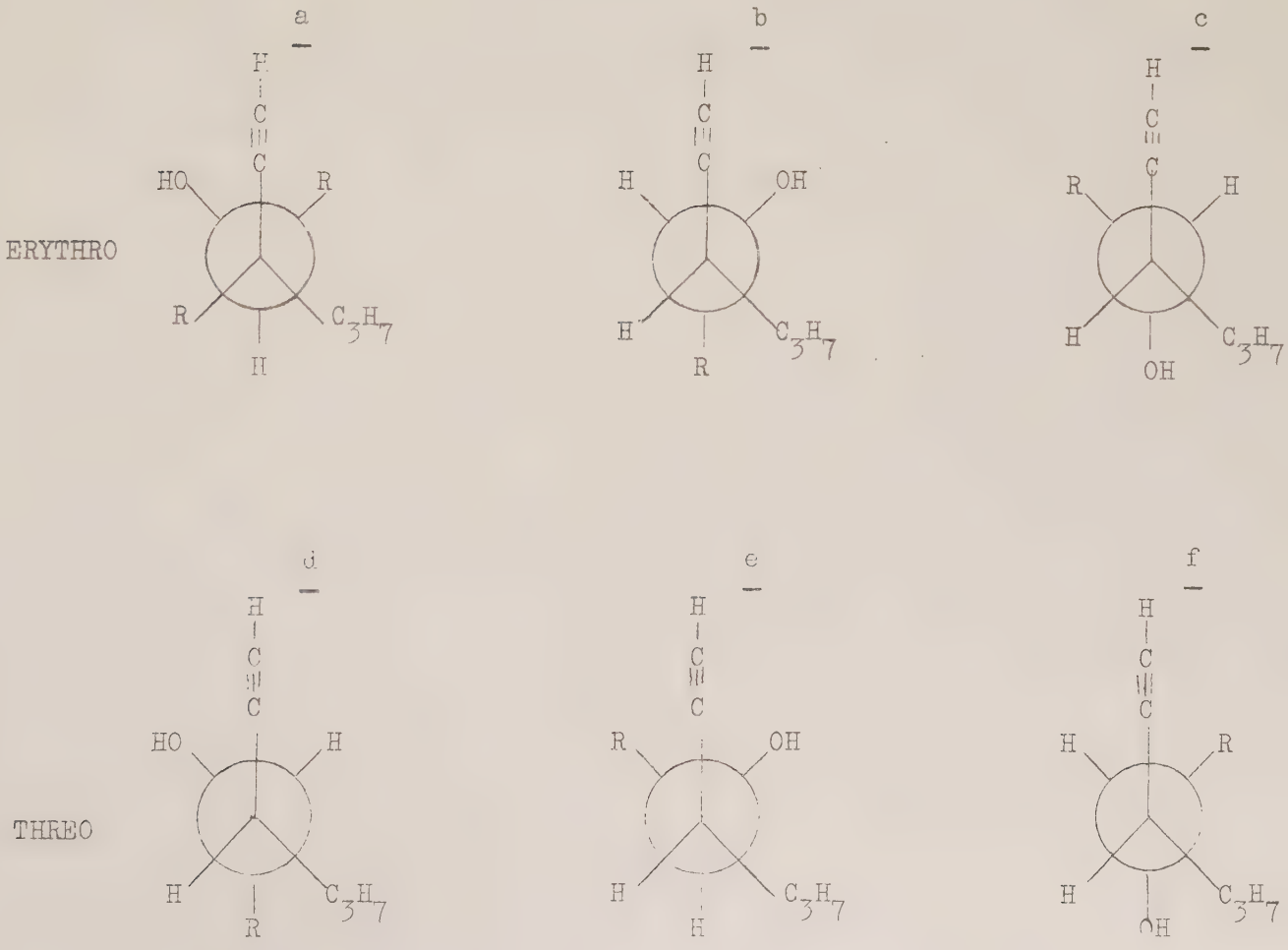
TABLEAU III : Spectres infrarouges : structure fine des bandes OH

$$R\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH(C_3H_7)\text{-}C{\equiv}CH$$

R	ERYTHRO			THREO		
	OH libre	OH lié	$\Delta\nu$	OH libre	OH lié	$\Delta\nu$
CH_3	3642	3594	48	3636	3591	45
C_2H_5	3646	3592	54	3637	3587	50
$(CH_3)_2CH$	3650	3602	48	3648	3586	62
φ	3628	3602*		3628	3582	46
CCl_3	3605	3537	68	3604	3537	67

* Epaulement dû à la chélation faible O-H ... φ

FIGURE 1



Pour la configuration thréo les formes d et e semblent plus probables que f stériquement moins favorisée, alors que pour la configuration érythro c'est la forme c qui paraît être la plus probable. On peut donc en déduire que le composé thréo doit exister surtout sous les formes chélatées d et e qui sont non seulement les plus confortables du point de vue stérique, mais qui sont de plus énergétiquement stabilisées par la chélation. En revanche, le composé érythro doit exister surtout sous la forme non chélatée c.

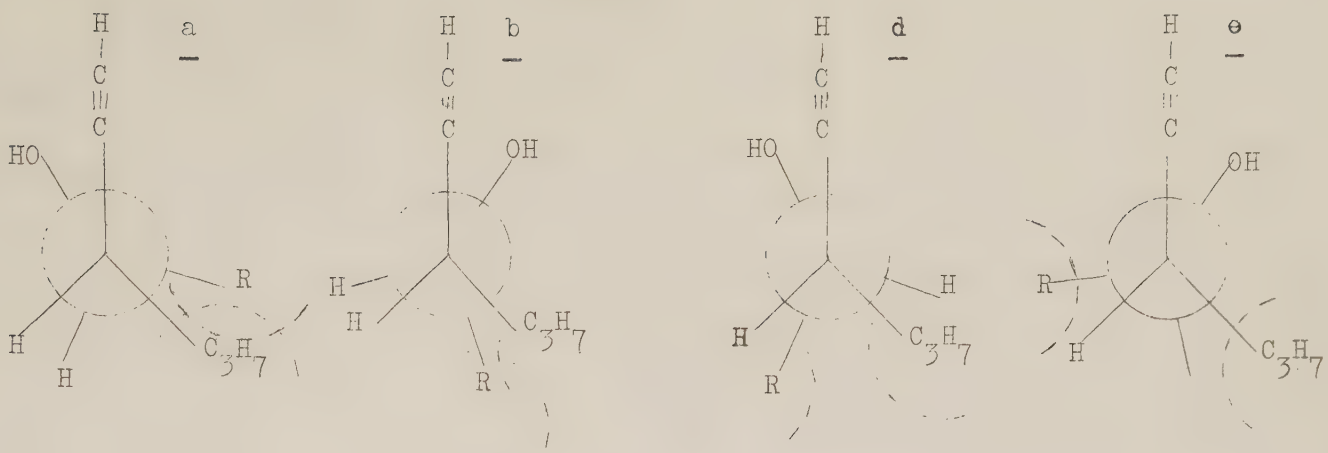
Ces hypothèses sont confirmées par la chromatographie en phase gazeuse et par la spectrographie infrarouge.

Le composé thréo, se trouvant surtout sous forme chélatée, est dans une conformation moins favorable à l'établissement de liaison avec l'adsorbant, d'où le temps de rétention plus court signalé ci-dessus.

D'autre part, les spectres IR des alcools A (thréo) présentent une bande OH libre peu intense, alors que les alcools B (érythro) montrent une bande OH libre importante, ce qui permet d'affirmer qu'il y a plus de forme libre en B qu'en A, le coefficient d'absorption de la bande OH libre variant peu en fonction de la structure (9). Bien entendu les spectres sont enregistrés avec des solutions dans CCl_4 de même concentration. Enfin, cette différence est encore accrue lorsque la taille de R augmente. En effet, lors de l'établissement de la chélation il y a une interaction stérique entre les groupements R et C_3H_7 plus grande pour les formes a et b que pour les formes d et e (fig. 2). Il s'en suit que, lorsque la taille de R augmente les conformations a et b sont défavorisées par rapport à d et e. Pour les formes non chélatées c'est f qui est défavorisée par rapport à c : f comporte une interaction gauche $R\text{-}C_3H_7$ alors que pour c les groupements considérés sont en trans (fig. 1). En d'autres termes, quand la taille de R augmente,la forme libre est favorisée pour l'érythro (d'où un accroissement de la population de cette forme) et défavorisée pour le thréo, (d'où une diminution de la population correspondante). Ceci doit se traduire sur les spectres IR par une augmentation de l'intensité de la bande OH libre pour les composés érythro et une diminution d'intensité pour les isomères thréo. Or, l'examen des spectres IR des alcools A montre que l'intensité de la bande OH libre diminue quand on passe de CH_3 à CCl_3, alors qu'elle augmente pour les alcools B (fig. 3). Donc, là encore l'IR nous permet de faire correspondre :

- la configuration thréo aux alcools A
- la configuration érythro aux alcools B.

FIGURE 2



Notons qu'un raisonnement analogue pouvait être fait à partir des bandes OH chélatées, mais les conclusions auraient pu être contestables dans la mesure où le coefficient d'absorption des bandes OH liés peut dépendre étroitement de la structure des molécules envisagées (10). D'autre part, nous ne pouvons comme J. Jacques et Coll. l'on fait à propos d'hydroxyesters (3), nous appuyer pour l'attribution de configuration sur la différence des $\Delta\nu$ (OH) ($\Delta\nu = \Delta\nu_{\text{OH libre}} - \Delta\nu_{\text{OH chélaté}}$) car, dans notre cas, il ne semble pas y avoir de corrélation bien définie entre les variations de $\Delta\nu_{OH}$ et la configuration.

En conclusion, les données fournies par la chromatographie en phase gazeuse, d'une part, et par les spectrographies IR et de RMN, d'autre part, sont cohérentes et permettent de déterminer la configuration des différents alcools isolés (tableau IV).

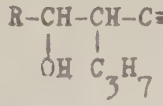
CONSEQUENCES SUR L'ETAT DE TRANSITION.

Nous venons de signaler, au début de ce chapitre, que l'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle exempt de son isomère acétylénique se condense sur les aldéhydes pour mener uniquement aux produits transposés. De plus, nous savons qu'il n'y a pas, lors de la condensation d'aldéhydes sur les boronates, d'équilibre entre les formes allénique et propargylique de l'ester :

A B

FIGURE 3

Spectres IR des alcools



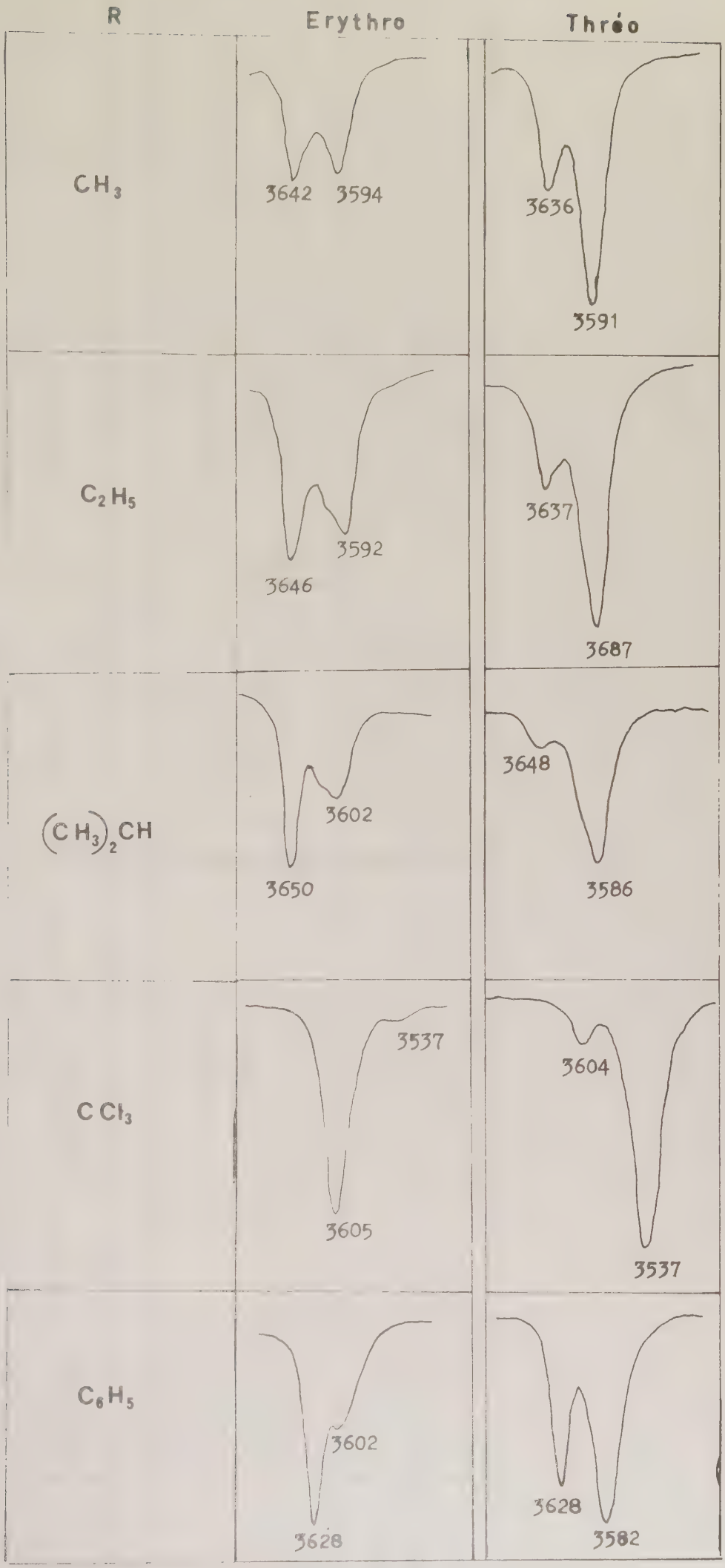


TABLEAU IV : Méthodes employées pour l'attribution des configurations.

	THREO	ERYTHRO	A	B	
Etude conformationnelle et IR	surtout sous forme chélatée ⟹ bande OH libre peu intense	surtout sous forme non chélatée ⟹ bande OH libre plus intense	⟹ bande OH libre peu intense	⟹ bande OH libre plus intense	A = thréo B = érythro
	effet stérique de R ↗ conformation non chélatée défavorisée ⟹ intensité de bande OH libre ↘	effet stérique de R ↗ conformation non chélatée favorisée ⟹ intensité de bande OH libre ↗	effet stérique de R ↗ intensité de bande OH libre ↘	effet stérique de R ↗ intensité de bande OH libre ↗	A = thréo B = érythro

R-CH(OH)-CH(CH_3)-C≡C-H R = CH_3, C_2H_5	configuration connue	
R-CH(OH)-CH(C_3H_7)-C≡C-H R = CH_3, C_2H_5, , CCl_3	configuration à déterminer	Conclusion

	THREO	ERYTHRO	A	B	
RMN	déplacement vers champ faible	déplacement vers champ fort	déplacement vers champ faible	déplacement vers champ fort	A = thréo B = érythro
CPV	temps de rétention plus court	temps de rétention plus long	temps de rétention plus court	temps de rétention plus long	A = thréo B = érythro

Nous excluons donc la possibilité d'un mécanisme SE_2 conduisant à une rétention de structure à partir de la forme propargylique B, et n'envisageons que les processus SE'_2 et SE'_i qui rendent compte de la transposition observée. D'après le principe de Hammond (11) nous admettons que la structure de l'état de transition est proche de celle des réactifs, la réaction considérée étant rapide, exothermique et irréversible. En outre, on admet généralement (12) que lorsqu'une réaction de condensation engendre simultanément deux centres asymétriques, l'isomère qui se forme préférentiellement est celui pour lequel les interactions stériques sont minimales dans l'état de transition correspondant. Pour chaque mécanisme envisagé nous allons donc discuter les conformations stériquement privilégiées des deux états de transition diastéréogènes et les confronter à nos résultats expérimentaux.

1°) Mécanisme SE'_2.

Dans ce qui suit nous utilisons les projections de Newman bien que la liaison entre les deux sites réactionnels ne soit que partielle. La figure (4) schématise les six conformations décalées compatibles avec un mécanisme SE'_2. Les formes a, b, c, conduisent à l'alcool érythro ; les formes d, e, f à l'alcool thréo. c et e qui présentent les groupes R et C_3H_7 en trans sont stériquement favorisées par rapport aux autres formes, où ces radicaux sont gauches. De plus c est privilégiée par rapport à e : cette conformation c présente un encombrement stérique moindre et en outre les système π du carbonyle et de la liaison allénique sont en trans et ne gènent donc pas l'approche des deux sites réactionnels c_1 et c_2. La figure (5) donne une autre représentation de l'état de transition privilégié et fait apparaître que les orbitales des carbones c_1 et c_2 sont en position favorable pour un recouvrement maximal.

Un tel état de transition conduit donc à la formation préférentielle de l'isomère érythro et n'explique pas le rôle joué par l'effet stérique croissant du groupement R. Ceci est en désaccord avec nos résultats expérimentaux.

2°) Mécanisme SE'_i.

Seules les dispositions permettant d'établir une liaison entre l'oxygène du carbonyle et le bore sont compatibles avec un mécanisme SE'_i ; elles sont représentées sur la figure (4) par les schémas a et b pour l'alcool érythro, et d et e en ce qui concerne l'alcool thréo. d et e sont stériquement

FIGURE 4

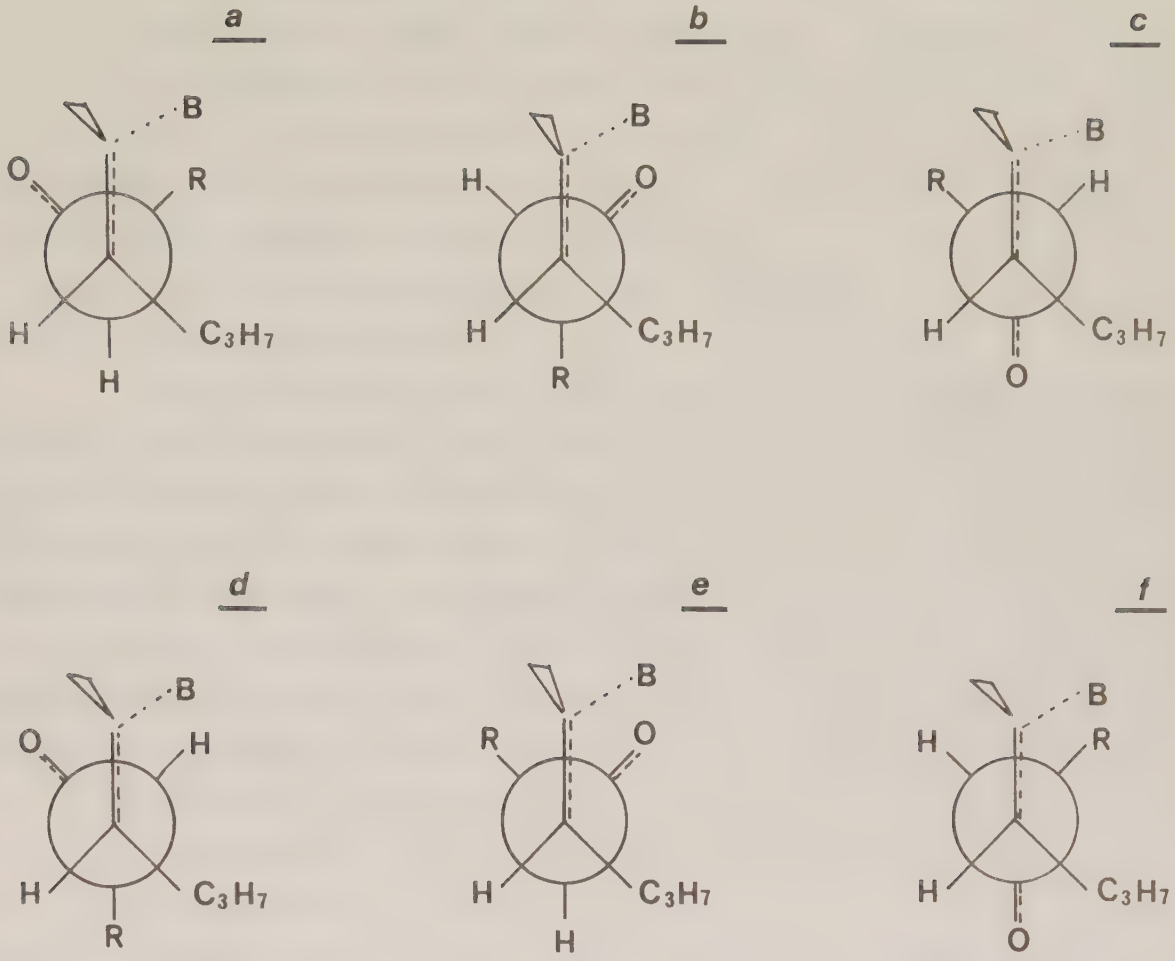
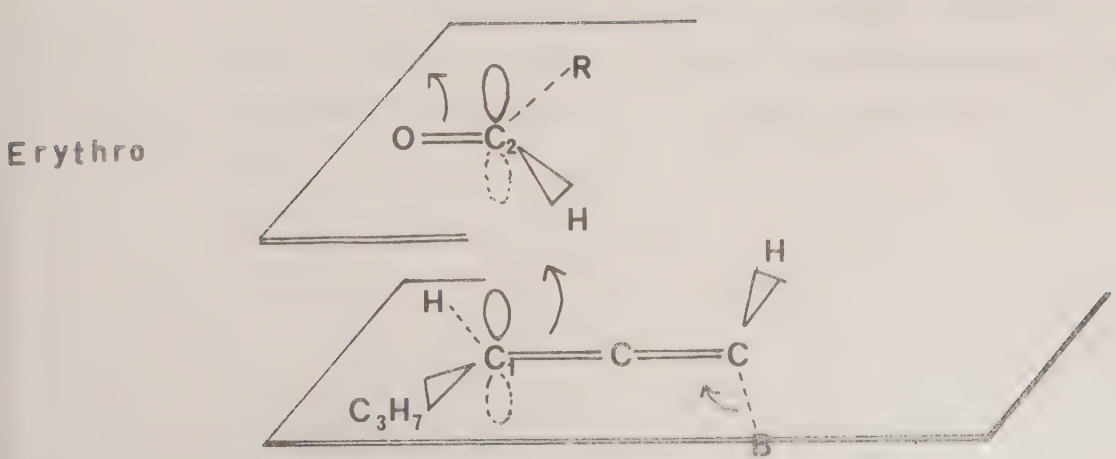


FIGURE 5



favorisées par rapport aux formes a et b ce qui est en accord avec la prédominance de l'isomère thréo.

Enfin remarquons que nous pouvons considérer les conformations g et h figure (6), ces formes étant stabilisées par la chélation bore-oxygène et c'est la configuration thréo (h) qui reste stériquement la plus favorisée ; en effet, il y a interaction entre les groupes R et C_3H_7 pour g alors que ce phénomène n'existe pas pour h. Ceci explique par ailleurs la prédominance du composé thréo lorsque R devient plus encombrant. D'autre part, dans cette conformation les orbitales des carbones c_1 et c_2 présentent une géométrie favorable à un recouvrement maximum.

Ainsi le mécanisme SE'_i rend mieux compte de nos résultats expérimentaux, celui obtenu avec l'aldéhyde benzoïque mis à part, et de plus il évite la formation d'une entité $\overset{\oplus}{B}(OC_4H_9)_2$ qui découlerait d'un mécanisme SE'_2. L'existence de cette entité même solvatée par l'éther, présent dans le milieu réactionnel, nous semble peu probable quand on considère la lacune de l'atome de bore. Enfin, très récemment des auteurs ont étudié la réactivité d'un allyl borane substitué vis-à-vis des dérivés carbonylés (13). Ils notent des faits analogues à ceux que nous avons décrits dans les chapitres précédents :

- différence de réactivité entre les aldéhydes et les cétones
- pas d'addition 1-4 avec les aldéhydes α-β insaturés
- obtention du seul produit transposé

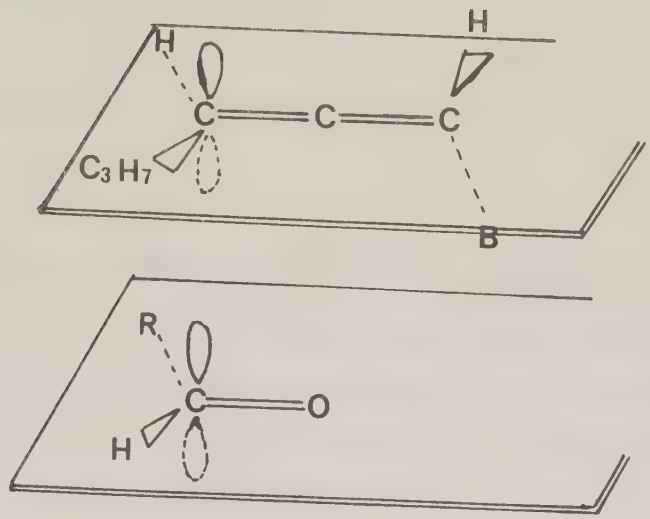
et, ils suggèrent, pour expliquer leurs observations, un mécanisme SE'_i.

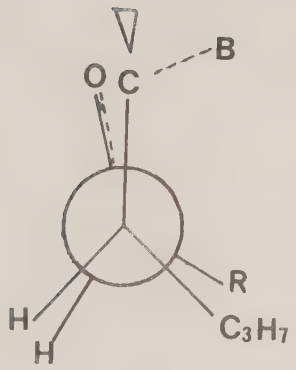
CONCLUSION.

Cette étude nous a permis de mettre en évidence la stéréosélectivité de la condensation des aldéhydes sur l'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle. Nous avons, en nous appuyant sur les données spectrographiques IR et de RMN et sur la chromatographie en phase gazeuse, attribué les configurations érythro-thréo aux alcools obtenus. De plus nous montrons que l'état de transition correspondant à un mécanisme SE'_i, rend mieux compte de nos résultats expérimentaux.

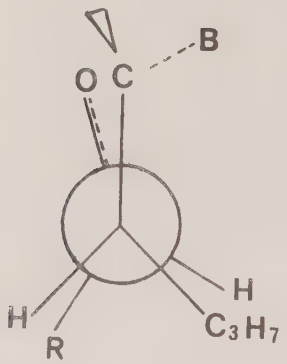
FIGURE 6

Thréo





g



h

CHAPITRE IV - PARTIE EXPERIMENTALE

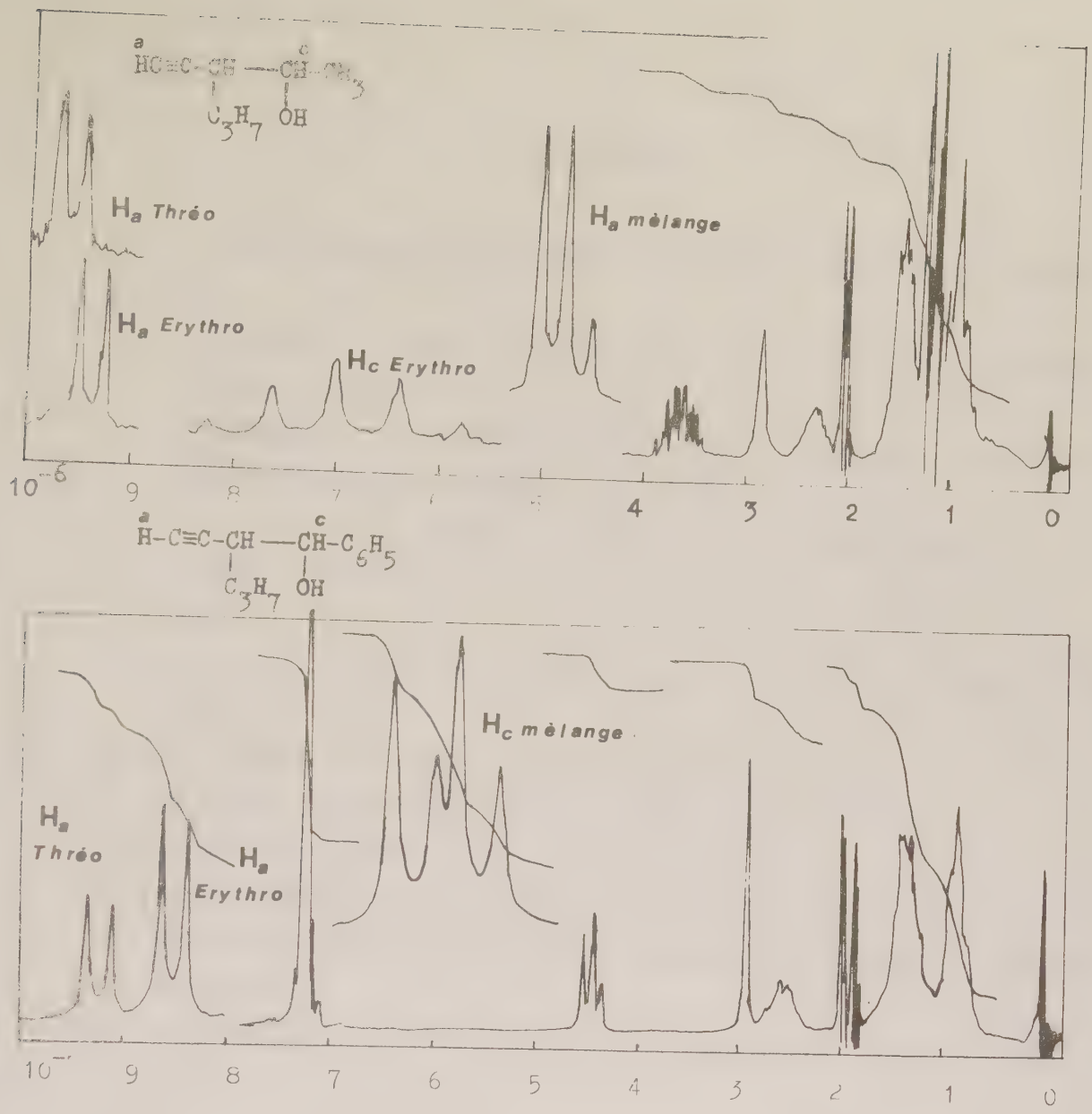
Les spectres infrarouges des solutions diluées ont été enregistrés sur appareil IR 9 BECKMAN. Nous avons utilisés une cellule de fluorure de calcium d'1 cm d'épaisseur et les concentrations de nos solutions dans le tétrachlorure de carbone étaient de l'ordre de 10^{-2} mole l^{-1}.

Préparation des alcools.

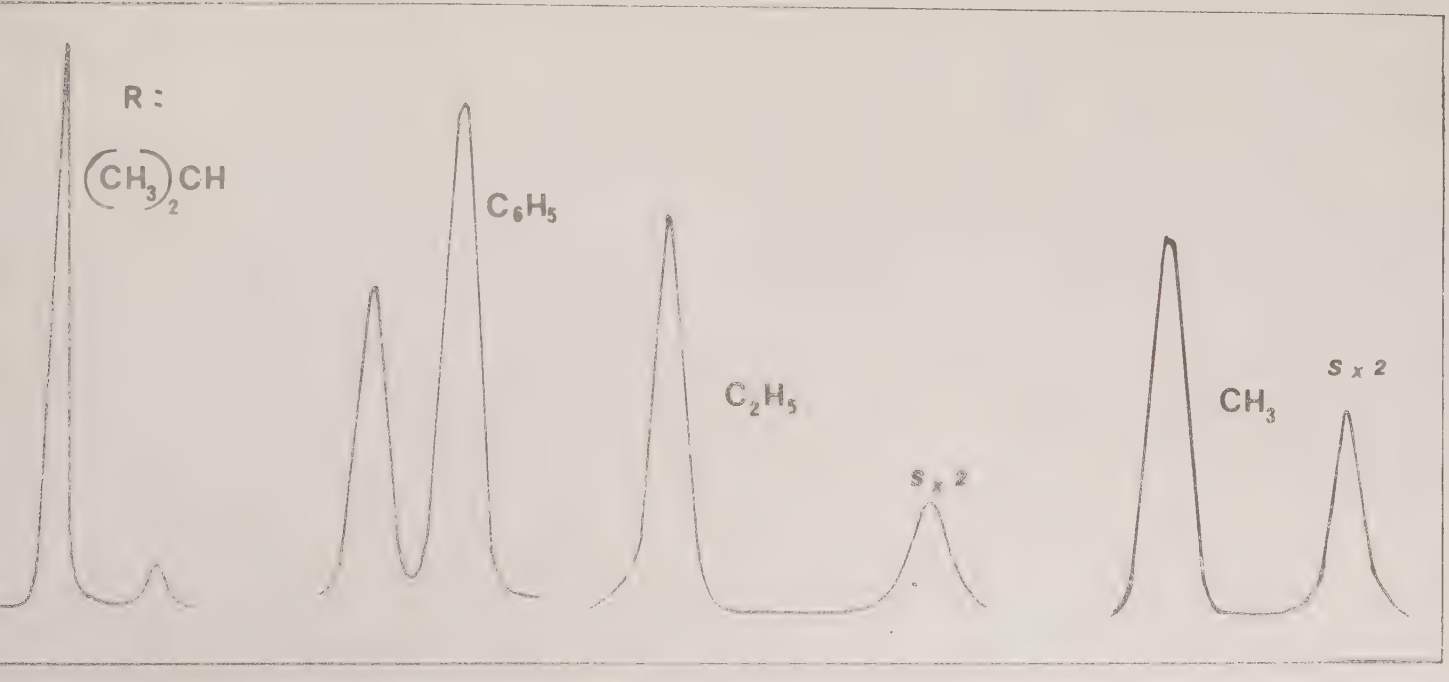
Les condensations sont réalisées dans l'éther à partir de 0,05 mole d'hexadiène-1,2 yle-1 boronate de dibutyle, suivant la méthode décrite au chapitre II.

Dosage et séparation des isomères en chromatographie en phase gazeuse.

Les différents alcools obtenus sont identifiés sur une colonne de diéthylène succinate sur embacel à 10 %, à une température variant de 130 à 180° selon les produits. Ils ont été séparés sur une colonne Carbowax 20 M sur support chromosorb W.



Séparation des alcools $R-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{C_3H_7}{|}}{CH}-\!\!-C\equiv C-H$ par chromatographie



BIBLIOGRAPHIE

1 - M. SANIERE-KARILA, M.L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, Bull. Soc. Chim. (1973), 3371.

2 - J. SICHER, M. CHEREST, Y. GAULT et H. FELKIN, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. 28 (1963), 72.

3 - J. CANCEILL, J.J. BASSELIER et J. JACQUES, Bull. Soc. Chim. (1967), 1024.

4 - I.M. GOLDMAN, R.O. CRISLER, J. Org. Chem. 23 (1958), 751.

5 - A.W. BAKER, A.T. SHULGIN, J. Amer. Soc. 80 (1958), 5358.

6 - P. VON, R. SCHEYER, D.S. TRIFAN, R. BACSKAI, J. Amer. Chem. Soc. 80 (1958), 6691.

7 - M. ŌKI, H. IWAMURA et Y. URUSHIBARA, Bull. Chem. Soc. Japan 32 (1959), 950.

8 - H. IWAMURA, Tetrahedron lett. 26 (1970), 2227.

9 - M. FLETT, Spectrochim. Acta 10 (1957), 21.

10 - C. QUIVORON, Thèse, Paris, 1965.

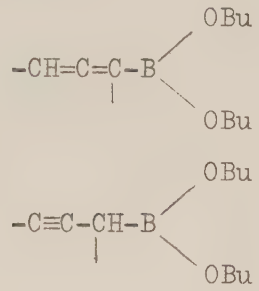
11 - G.S. HAMMOND, J. Amer. Chem. Soc. 71 (1955), 334.

12 - Mécanisme réactionnel en chimie organique, J. MATHIEU - R. PANICO (Hermann).

13 - I. MEHROTRA et D. DEVAPRABHAKARA, J. Organometal. Chem. 51 (1973), 93.

CONCLUSION

Ce travail a permis, dans un premier temps, d'accéder à une série de composés entièrement nouveaux : les allényl- et propargyl-boronates de dibutyle.



Ces esters ont été synthétisés en opposant le borate de méthyle à divers organométalliques issus de bromures propargyliques. En série aromatique seuls les composés propargyliques sont obtenus, alors qu'en série aliphatique la structure des esters dépend du bromure de départ. Ainsi, les bromures primaires conduisent à un mélange allénique-acétylénique, mis à part le premier terme, dont seule la forme allénique est isolée ; les bromures secondaires mènent exclusivement aux produits alléniques.

La deuxième partie de ce travail a mis en évidence l'analogie, du point de vue bilan réactionnel, entre un organométallique classique et un boronate d'alcoyle. En effet, nous avons montré que les boronates se condensaient sur les aldéhydes et les cétones pour conduire à des borates, analogues des alcoolates, à ceci près qu'ils sont isolables en temps qu'entités chimiques bien définies. Ces borates, par hydrolyse, libèrent les alcools attendus. Condensés sur les boronates, les aldéhydes conduisent aux seuls composés β-acétyléniques, alors que les cétones mènent à un mélange d'alcools acétyléniques et alléniques, la proportion d'allénique augmentant en fonction de l'encombrement en α du carbonyle.

Si ces résultats sont comparables à ceux observés à partir des organozinciques, bien des différences séparent ces organométalliques des boronates. Ainsi ces derniers se montrent beaucoup moins réactifs, notamment vis-à-vis des cétones ; mais c'est lors de l'étude de l'influence des divers facteurs réactionnels sur les pourcentages allénique-acétylénique que se révèlent les plus grandes différences. D'une part, la température de réaction et le rapport cétone/métallique influent fortement sur le taux d'allénique obtenu, alors que ces facteurs n'affectent pas les résultats dans le cas des

organozinciques. D'autre part, il a été montré que les solvants basiques favorisaient la formation d'alcool allénique lorsqu'on opposait des cétones aux zinciques ; nous observons le phénomène inverse avec les boronates ; de plus, les variations observées sont beaucoup plus importantes. Enfin, les condensations de cétones sur les organozinciques sont réversibles ; ce n'est pas le cas des réactions menées à partir des boronates.

Dans le dernier chapitre nous avons abordé l'aspect stéréochimique des condensations d'aldéhyde sur les boronates. Là encore un parallèle peut être fait entre boronates et organométalliques classiques ; les résultats obtenus à partir des boronates révèlent dans la plupart des cas, une stéréosélectivité comparable à celle observée dans le cas des réactifs de Grignard.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Synthèse Organométallique sous la direction de Monsieur le Professeur GAUDEMAR ; qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je prie Monsieur P. MAITTE, Professeur à l'Université de Paris VI, qui me fait l'honneur de présider le jury de cette thèse, de croire à ma respectueuse gratitude.

Je remercie très vivement Monsieur P. CADIOT, Professeur à l'Université de Paris VI, de s'être intéressé à mon travail et d'avoir accepté de faire partie de la commission d'examen.

Je remercie aussi tous mes camarades de laboratoire qui m'ont apporté une aide amicale et efficace.